

Untersuchungen an Erdalkaliarseniden

Andreas Hütz

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchungen an Erdalkaliarseniden

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt

von

Andreas Hütz

aus

München

München

1976



1. Berichterstatter: Univ. Doz. Dr. Günter Nagorsen
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1976

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1972 bis Juni 1976 am Institut für anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Herrn Univ. Doz. Dr. Günter Nagorsen durchgeführt.

Ich bin Herrn Dr. Nagorsen für seine große Hilfsbereitschaft und seine geduldige Unterweisung in der Röntgenstrukturanalyse zu großem Dank verpflichtet. Vor allem aber auch für das sehr angenehme Arbeitsklima will ich mich herzlich bei Ihm bedanken.

Weiter bin ich zu Dank verpflichtet:

Prof. Dr. Alarich Weiß für die Durchführung von ESR und NMR Messungen.

Dr. H.A. Graf für seine Hilfe in allen EDV Fragen.

Dem Leibniz-Rechenzentrum München für die Benutzung seiner Rechanlage.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Methoden zur Darstellung und Reinigung der Arsenide	5
2.1. Umsetzungen unter Druck	5
2.2. Umsetzungen in nicht druckfesten Gefäßen	7
2.3. Reinigung der Präparate	9
3. Beschreibung der dargestellten Verbindungen	11
3.1. Arsenreiche Verbindungen	11
3.1.1. Die Phase CaAs_2	11
3.1.2. Die Phase SrAs_3	19
3.1.3. Arsenreiche Bariumphasen	20
3.1.4. Die Phase Ca_4As_5	22
3.1.5. Die Verbindung CaAs	23
3.2. Erdalkalireiche Phasen	25
3.2.1. Die Verbindung Ca_5As_3	25
3.2.2. Die Verbindung Ba_5As_3	42
3.2.3. Die Verbindung Ca_2As	46
3.2.4. Die Verbindung Ba_2As	58
3.2.5. Die Verbindungen der Zusammensetzung Ca_{2+x}As	60
3.2.6. Strontiumreiche Arsenide	64

3.2.7.	Verunreinigungen durch Nebenreaktionen	65
3.2.7.1.	CaFeO_2	65
3.2.7.2.	CaAl_4	66
3.2.7.3.	Arsenhaltige Verunreinigungen	67
4.	Untersuchung der dargestellten Verbindungen	69
4.1.	Chemisches Verhalten und Analytik	69
4.1.1.	Arsenreiche Phasen	69
4.1.2.	Erdalkalireiche Phasen	70
4.2.	Physikalische Eigenschaften der Verbindungen	72
4.2.1.	Dichtebestimmungen	72
4.2.2.	Leitfähigkeitsmessungen	73
4.2.3.	Absorptionsspektren der Verbindungen Ca_{2+x}As	74
4.2.4.	NMR und ESR Messungen	79
5.	Zusammenfassung	80
6.	Kristallographische Daten	83
	Literaturverzeichnis	85
	Anhang: Tabellen, Pulveraufnahmen	87

1. Einleitung

Das Produkt aus einer Schmelze zweier verschiedener Metalle wird im allgemeinen als Legierung bezeichnet. Da in metallischen Festkörpern keine gerichteten Valenzen für die Anordnung der Atome im Gitter verantwortlich sind, sondern vor allem die Tendenz besteht, eine hohe Packungsdichte zu erreichen, verteilen sich auch in Verbindungen mehrerer Metalle die einzelnen Komponenten gewöhnlich so, daß eine optimale Packung der Atome im Kristallgitter der Legierung zustande kommt. Wenn jedoch neben der rein metallischen Bindung in einer Legierung auch andere Bindungsarten zwischen den Komponenten eine Rolle spielen, dann können sich, abhängig von der Stöchiometrie der Legierung, unterschiedlichste Kristallstrukturen ausbilden.

Bei der systematischen Untersuchung intermetallischer Phasen stellte sich heraus, daß sich meist eine größere Zahl von Verbindungen durch einen gleichen bzw. ähnlichen Struktur- oder Gittertyp beschreiben ließ oder einheitliche Bauprinzipien beobachtet wurden. Immer wiederkehrende Struktur- oder Gittertypen finden sich etwa bei den Hume-Rothery-Phasen, den Nickelarsenid-Phasen und den Laves-Phasen. Ein Beispiel für einheitlich auftretende Bauprinzipien stellen die Zintl-Phasen dar. Bei den Zintl-Phasen handelt es sich um Verbindungen von Hauptgruppenmetallen, die im Periodensystem der Elemente zu weit voneinander entfernt liegenden Gruppen gehören. Zwischen den beiden Metallen der Verbindung besteht also ein ziemlich großer Elektronegativitätsunterschied. Es wird angenommen, daß in solchen Zintl-Phasen ein deutlicher Elektro-

nenübergang der Valenzelektronen der positiveren Metallatome zu den elektronegativeren Atomen stattfindet. Die metallische Bindung mit ihrem über den ganzen Kristallraum gleichmäßig verteilten "Elektronengas" der Bindungselektronen soll also eine Veränderung in Richtung auf die Ionenbindung hin erfahren, mit allen daraus folgenden Konsequenzen für die Kristallstruktur und das chemische Verhalten der Verbindung. Nach der ursprünglichen Definition sind Zintl-Phasen intermetallische Verbindungen, die nicht in metallartigen, sondern in typisch salzartigen Strukturen kristallisieren. Anfangs wurde der Begriff Zintl-Phase mit noch stärkerer Einschränkung benutzt. Als zusätzliche Bedingung sollte die Verbindung stets eine größere Menge der unedleren Komponente enthalten. Klemm und Bussmann versuchten, das Bauprinzip der Zintl-Phasen stärker schematisch mit dem Übergang von Elektronen zwischen den Gitteratomen zu beschreiben. So sollte z.B. die elektronegativere Komponente der Verbindung, je nachdem ob sie ein, zwei oder drei Elektronen von ihrem positiveren Bindungspartner aufnehmen kann, im Kristallgitter geladene Struktureinheiten bilden, die in ihrem Bau der Struktur derjenigen Elemente entsprechen, die im Periodensystem ein, zwei oder drei Stellen weiter rechts stehen. In einer großen Zahl von Verbindungen, die ihrer Zusammensetzung nach Zintl-Phasen bilden sollten, ließen sich die Anionen-Teilgitter tatsächlich ausgezeichnet mit dem Zintl-Klemm-Bussmannschen Konzept erklären.

Nach den Zintlschen Vorstellungen sollten natürlich auch die Elemente der fünften Hauptgruppe des Periodensystems mit den Elementen der zweiten Hauptgruppe intermetallische Verbindungen vom Typ einer Zintl-Phase bilden, da sie sich in ihrer Elektronegativität er-

heftlich voneinander unterscheiden (vergl. Tab. 1).

Tabelle 1: Elektronegativitäten

	nach Pauling	nach Allred-Rochow
Mg	1.31	1.23
Ca	1.00	1.04
Sr	0.95	0.99
Ba	0.89	0.97
As	2.18	2.20
Sb	2.05	1.82
Bi	2.02	1.67

Dies war der Ausgangspunkt für meine Untersuchungen an den Systemen Ca/As, Sr/As und Ba/As.

Bei einer Durchsicht der Literatur, die L. Betz im Rahmen einer Zulassungsarbeit im Jahre 1970 vornahm, fand sich nur eine einzige Veröffentlichung über die Verbindung Ca_3As_2 aus dem Jahre 1899 (1), in der diese Phase jedoch nicht näher definiert wurde. Die Stöchiometrie der Verbindung erschien chemisch vernünftig, da ja genau eine Zusammensetzung $\text{Ca}:\text{As} = 3:2$ zu erwarten war, wenn die intermetallische Phase nach den chemischen Valenzregeln existiert.

In oben genannter Zulassungsarbeit wurde schon versucht, Kristalle einer Verbindung Ca_3As_2 darzustellen. Die ersten Versuche zur Synthese eines Calciumarsenids wurden ausschließlich in geschlossenen Eisenbomben bei verhält-

nismäßig niedrigen Temperaturen unternommen. Die Ansätze erwiesen sich bei höheren Ausgangsgehalten an Calcium jedoch als sehr inhomogen. Nach Pulveraufnahmen ließen sich zwei verschiedene Phasen unterscheiden, die damals als α -Phase und als β -Phase bezeichnet wurden. Die α -Phase schien nur als Pulver zu existieren, von der β -Phase fanden sich Einkristalle, von denen ein Satz Weißenberg-Aufnahmen angefertigt wurde.

Ziel meiner Arbeit sollte es sein, über ein weites stöchiometrisches Gebiet möglichst homogene Präparate herzustellen, die Struktur der anfallenden Verbindungen röntgenographisch aufzuklären und, wenn möglich, in ein allgemeines Bauprinzip einzufügen. Nach Arbeiten von S. A. Shchukarev u.a. (2), (3), (4), in denen unter anderem Dichten und Abkühlungskurven von Schmelzen der Elemente der zweiten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems untersucht wurden, sollte eine große Zahl von intermetallischen Phasen speziell bei Sr-Sb, Sr-Bi und Ba-Bi existieren, z.B. SrSb_3 , SrSb , Sr_3Sb_2 , Sr_2Sb u.s.w. Im Verlauf meiner eigenen Arbeiten wurde nun von einigen Arbeitskreisen tatsächlich eine große Zahl von Verbindungen der Elemente der zweiten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems mit ihren Strukturen beschrieben, so daß meine Arbeit vor allem dazu beitragen soll, die Kenntnis dieser binären Systeme weiter zu vervollständigen.

2. Methoden zur Darstellung und Reinigung der Arsenide

Die erste in der Literatur (1) angegebene Methode, nach der Calciumarsenide dargestellt wurden, geht von As_2O_3 aus, das von überschüssigem metallischem Calcium bis zur Stufe des Arsenids reduziert wird. Da bei dieser Darstellungsmethode jedoch zwangsläufig neben dem Arsenid auch oxidische Phasen entstehen, zog ich die direkte Synthese aus den Elementen vor. Das hierzu eingesetzte Calcium wurde von der Firma Schuchardt bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Das Arsen der Firma Merck wurde bei Normaldruck und 640°C in einem Quarzrohr unter Argon sublimiert. Das zuerst stumpfbraune Ausgangsprodukt hatte nach der Sublimation eine silbrig metallisch glänzende Oberfläche. An der Luft nahm das Arsen schon nach wenigen Tagen wieder mattgraue Farbe an; unter Argon in Ampullen eingeschmolzen, blieb der Glanz jedoch erhalten. Das zu allen präparativen Arbeiten verwendete Spezial-Argon wurde mit CaCl_2 und P_2O_5 in je 1,3 m langen Rohren mit 40 mm Durchmesser getrocknet.

2.1. Umsetzungen unter Druck

Bei Vorversuchen, bei denen Mischungen von Calcium und Arsen auf Temperaturen unter 600°C erhitzt worden waren, konnte keine vollständige Reaktion der Ausgangsprodukte beobachtet werden. Um eine möglichst homogene Schmelze zu erhalten, sollte also zumindest bis über den Schmelzpunkt von Calcium, d.h. bis über 840°C erhitzt werden. In diesem Temperaturbereich hat Arsen jedoch schon einen so hohen Dampfdruck, daß die Ansätze auf alle Fälle in einer

druckfesten Versuchsanordnung gemacht werden mußten. Als Material für die Synthesetiegel wurde Korund gewählt. In einen kleinen Tiegel wurde das Ausgangsmaterial eingewogen, über diesen kleinen Tiegel wurde ein Tiegel mit größerem Durchmesser gestülpt und schließlich wurden die beiden Tiegel in ein eisernes Bombenrohr gestellt. Ein Deckel mit Stahlkapillare wurde aufgeschweißt, das Gefäß mehrmals evakuiert und mit Argon gefüllt. Anschließend wurde die Kapillare zugeschweißt (siehe Abb. 1).

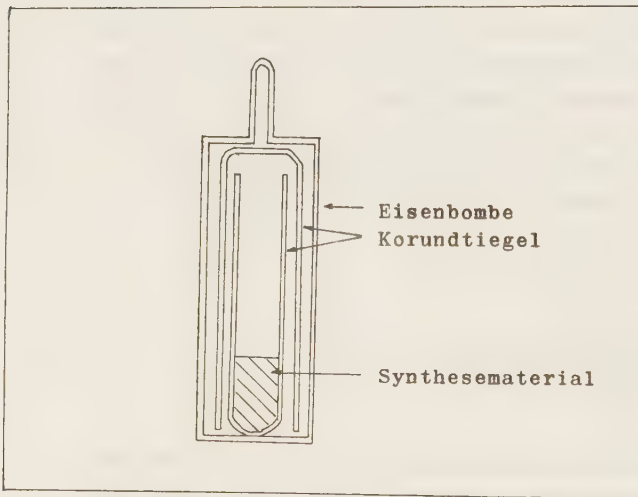


Abb. 1 Versuchsanordnung für Umsetzungen unter Druck

Einige Ansätze wurden auch unter Vakuum verschlossen. Die Eisenbomben wurden in einem Rohrofen erhitzt, dessen Temperatur durch einen Thyristor-Regler konstant gehalten werden konnte. Die Eisenbomben konnten jedoch nur bis etwa 1200°C belastet werden, und dann auch nur für höchstens einen Tag, da sie sonst durch sehr starke Verzunderung vor allem an den Kapillaren undicht wurden. Zudem fanden sich in Ansätzen, die bei hoher Temperatur in Eisenbomben gemacht worden waren, stets Reaktionsprodukte des Erdalkalimetalls mit Eisen, die später genauer erwähnt werden.

2.2. Umsetzungen in nicht druckfesten Gefäßen

Eine Möglichkeit, Arsenide in geschlossenen Gefäßen darzustellen, bot folgende Anordnung (Abb. 2):

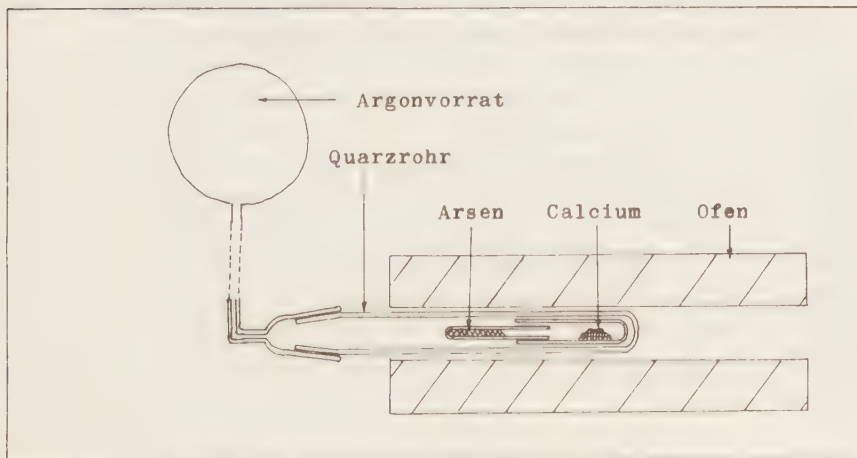


Abb. 2 Anordnung zur Arsenidsynthese im nicht druckfesten Gefäß

Ein Korundtiegel wurde mit Arsen, ein etwas größerer mit Calcium gefüllt. Beide Tiegel wurden mit ihren Öffnungen ein wenig ineinander geschoben und in dieser Zusammenstellung in ein Korund- oder Quarzrohr gelegt. Das Rohr wurde mit Argon beschickt und zum Ausgleich von Druckschwankungen an einen schwach mit Argon gefüllten Ballon angeschlossen. Dann wurde es so in einen Rohrofen geschoben, daß der mit Erdalkali gefüllte Tiegel näher an der Ofenmitte, also im heißeren Teil des Ofens war. Beim Erhitzen mußte der Arsendampf über das Erdalkalimetall strömen. Diese Methode ergab in einigen Fällen verhältnismäßig reine Produkte.

Zur Darstellung der erdalkalireicheren Arsenide wurden meist nicht die Elemente selber eingesetzt. Es wurde zuerst nach einer der oben beschriebenen Methoden ein Präparat der ungefähren Zusammensetzung CaAs bzw. BaAs hergestellt. Dieses Vorprodukt wurde dann mit weiterem Calcium bzw. Barium vermischt, in einen Korundtiegel gefüllt und unter Argon in einem senkrecht stehenden Korundrohr erhitzt. Nachdem sich herausstellte, daß das Tiegelmateriale bei Temperaturen über 1000°C jedoch schon relativ stark mit dem überschüssigen Erdalkalimetall reagierte, wurden weitere Ansätze in Tantaltiegeln gefahren. Zwar sind auch verschiedene ternäre Phasen des Tantals mit Erdalkaliarseniden bekannt, doch es stellte sich heraus, daß die Reaktivität dieses Tiegelmateriale selbst bei Temperaturen bis über 1550°C noch nicht so groß war, um eine deutliche Menge Verunreinigungen in die Ansätze zu bringen.

2.3. Reinigung der Präparate

Wie schon in der Einleitung erwähnt, fielen die meisten Präparate sehr uneinheitlich aus. Selbst die makroskopisch homogen erscheinenden Ansätze erwiesen sich unter dem Mikroskop als ziemlich heterogen. Präparate für Analysen und weitere Untersuchungen mußten also aus den Ansätzen erst isoliert werden. In Ansätzen, die kein überschüssiges Erdalkalimetall enthielten, ließen sich Proben und Einkristalle meistens nach ihrem einheitlichen Äußeren unter der Stereolupe auslesen. In Ansätzen mit größerem Erdalkaliüberschuß konnte dieses Verfahren jedoch meistens nicht angewendet werden, da die Reaktionsprodukte fest in eine wieder erstarrte Erdalkalischmelze eingebettet waren. Hier wurden die Proben aus den Ansätzen durch wiederholte Extraktion mit flüssigem Ammoniak gewonnen. Eine sehr zweckmäßige Apparatur für diese Arbeiten ist in der Literatur (5) beschrieben. Sie besteht aus einem Frittengefäß (a) und einem Vorratsgefäß (b) nach Abb. 3:

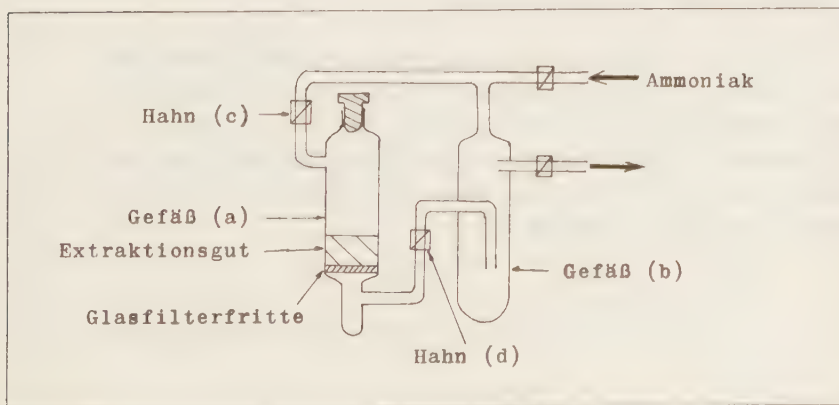


Abb. 3 Apparatur zur Extraktion mit flüssigem Ammoniak

Nach einigen Vorversuchen erwies es sich als sinnvoll, eine möglichst weitporige Glasfilterfritte zu verwenden, um einen Überdruck im Extraktionsgefäß über der Fritte zu vermeiden. Das grob zerkleinerte Extraktionsgut wurde unter strömendem Argon auf die Fritte des Gefäßes (a) gegeben, nachdem (a) und (b) vorher sorgfältig mit getrocknetem Ammoniak gespült worden waren. Dann wurde eine größere Menge Ammoniak durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff in (a) **einkondensiert**. Nun wurde (a) in ein Dewargefäß gebracht, das mit etwa -50°C kaltem Aceton gefüllt war. Sobald das feste Ammoniak geschmolzen war, wurde (a) einige Zeit kräftig geschüttelt, um möglichst viel Erdalkalimetall in Lösung zu bringen. Dabei färbte sich die Lösung intensiv violett. Dann wurde Hahn (c) geschlossen, Hahn (d) geöffnet und (a) aus der Kühlflüssigkeit gehoben. Dadurch wurde das flüssige Ammoniak mit dem gelösten Calcium durch die Fritte gesaugt und in (b) wieder kondensiert. Diese Prozedur wurde etwa dreimal wiederholt. Der Extraktionsrückstand, der jetzt fast kein Calcium mehr enthielt, wurde unter getrocknetem Paraffinöl aufbewahrt, die Reaktionsprodukte wurden unter der Stereolupe von noch anhaftendem Calciumamid getrennt.

In einigen erdalkalireichen Ansätzen kristallisierte das Reaktionsprodukt in so großen Kristallen, daß es mechanisch leicht aus der Schmelze gebrochen werden konnte. So gewonnene Proben waren vor allem für Analysen gut geeignet, da sie nur sehr schwach mit Erdalkalimetallen verunreinigt sein konnten.

3. Beschreibung der dargestellten Verbindungen

Im Folgenden sollen die von mir dargestellten und untersuchten Erdalkaliarsenide im einzelnen beschrieben werden.

3.1. Arsenreiche Verbindungen

Bei der Untersuchung der arsenreichen Seite des Systems Me/As (Me = Ca, Sr, Ba) war die einzig mögliche Präparationsmethode die Darstellung der Verbindungen in geschlossenen Eisenbomben, da der hohe Arsengehalt der Ansätze bei Temperaturen um 1000 °C einen hohen Dampfdruck bedingte.

3.1.1. Die Phase CaAs₂

Das nach Analysen arsenreichste Calciumarsenid wurde aus einem Ansatz isoliert, bei dem ein Teil Calcium mit einem Teil Arsen in einer geschlossenen Eisenbombe einen Tag auf 760 °C erhitzt worden war und die Bombe anschließend schnell unter kaltem Wasser abgeschreckt wurde. Hier fand sich im Inneren des Korundtiegels viel unimgesetztes Calcium und schwarzes heterogenes Material. An der Tiegelfwand fand sich eine etwa 2-3 mm dicke, metallisch grauglänzende Schicht, die teils kompakt war und teils aus bis zu 2 mm langen dicken Kristallnadeln bestand. Eine Analyse der kompakten Masse ergab folgende Werte:

Ca: 21.36 Gew.%; As: 78.59 Gew.%

Daraus errechnete sich die formelmäßige Zusammensetzung $\text{CaAs}_{1.97}$. Da die Substanz in Methylenjodid ($D = 3.3 \text{ g/cm}^3$) unterging, mußte sie eine Dichte $> 3.3 \text{ g/cm}^3$ haben.

Von einer größeren Zahl gut ausgebildeter Einkristalle wurden Weißenberg- und Präcessions- Aufnahmen gemacht. Aus letzteren ergaben sich folgende kristallographische Daten:

$$\begin{array}{ll} a = 11.9 \text{ \AA}; & \\ b = 5.8 \text{ \AA}; (\text{Drehachse}) & \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \\ c = 13.7 \text{ \AA}; & \end{array}$$

Reflexe nur vorhanden für

$$\text{Ok}l: k+l = 2n;$$

$$\text{hk}0: h+k = 2n;$$

Aus Aufnahmen der Schicht $h1l$ war zu entnehmen, daß eine Spiegelebene senkrecht auf c^* stehen mußte. Der Äquator $h0l$ zeigte eine weitere Spiegelebene senkrecht auf a^* , die allerdings in höheren Schichtlinien nur schlecht erfüllt schien. Damit schied für die Wahl der Raumgruppe das orthorhombische Kristallsystem natürlich aus. Es mußte also versucht werden, in einem anderen Kristallsystem eine Raumgruppe zu finden, in der sich die Zelle widerspruchsfrei aufstellen ließ. Folgende Achstransformationen führten schließlich zu einer sinnvollen monoklinen Elementarzelle (siehe Abb. 4).

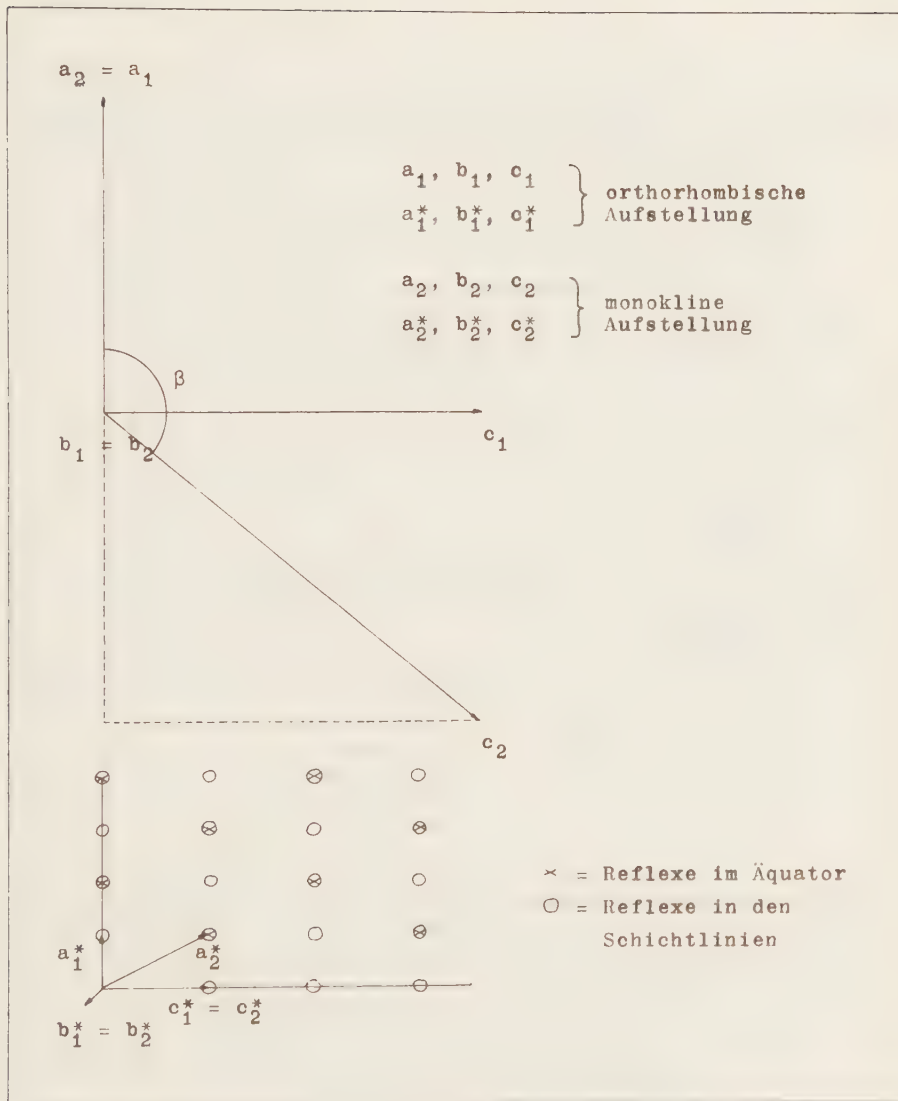


Abb. 4 Schema der Achstransformationen bei CaAs_2

Das neue reziproke Gitter wurde hier aus dem alten durch folgende Transformationen erzeugt:

$$a_2^* = a_1^* + c_1^*;$$

$$b_2^* = b_1^*;$$

$$c_2^* = c_1^*;$$

Reflexe nur vorhanden für

$$h0l: l = 2n;$$

$$0kl: k+l = 2n;$$

Für das Kristallgitter folgte daraus:

$$a_2 = a_1;$$

$$b_2 = b_1;$$

$$c_2 = -a_1 + c_1;$$

Näherungsweise waren damit die neuen Elementarzeldimensionen bestimmt zu:

$a = 11.9 \text{ \AA};$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
$b = 5.9 \text{ \AA};$	$\beta = 131^\circ$
$c = 18.3 \text{ \AA};$	

Für die genauen Gitterparameter ergaben sich aus einer anschließenden Vermessung eines Kristalls am automatischen Einkristalldiffraktometer die Werte:

$a = 11.97 \text{ \AA};$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
$b = 5.85 \text{ \AA};$	$\beta = 130.59^\circ$
$c = 18.05 \text{ \AA};$	

Die erste Auslöschung wird im Kristallraum durch eine Gleitspiegelebene senkrecht auf der Achse b mit der Gleitkomponente $c/2$ erzeugt. Sie schränkt die Wahl der möglichen Raumgruppen ein auf Pc , $P2/c$ und $P2_1/c$, da die zusätzliche Auslöschung der dritten Raumgruppe durch die weitere Auslöschung mit erfüllt wird. Eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen den zentrosymmetrischen Raumgruppen $P2/c$ und $P2_1/c$ und der nicht zentrosymmetrischen Pc wurde durch einen Zentrosymmetrietest ermöglicht, der auf statistischen Verfahren beruht. Dieser zeigte eine zentrosymmetrische Struktur an.

Die beobachtete Auslöschung, $(0kl)$ nur für $k+l = 2n$, war allerdings nicht durch die Wahl der Raumgruppe zu erzeugen, sie erforderte zusätzlich eine spezielle Verknüpfung von Parametern bei der Wahl eines Strukturmodells: Zu Punkten mit den Parametern x, y, z müssen stets Punkte mit $x', y+1/2, z+1/2$ vorhanden sein. Dadurch ergibt sich für die Strukturfaktoren der Reflexe $(0kl)$ folgender Ausdruck:

$$F_{0kl} = \sum f_i e^{2\pi i(ky+lz)} (1 + e^{2\pi i(k+l)}),$$

der für $k+l \neq 2n$ stets zu Null wird.

Aus dem Elementarzellvolumen von $975 \text{ \AA}^3$, dem Analysenergebnis und einer Dichte, die nach Schätzung etwas über 3.3 g/cm^3 liegen muß, ergab sich für die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle etwa $Z = 12$. Diese Abschätzung wird gestützt durch Vergleiche der Raumerfüllung in der bekannten Struktur von CaAs (6), wenn man für die beiden Atomsorten Metall- oder Ionenradien annimmt:

	$r_{\text{Metall}} (\text{\AA})$	$r_{\text{Ion}} (\text{\AA})$
Ca	1.93	0.99
As	1.45	2.22

	CaAs	CaAs ₂
V _e	314 (Å ³)	975 (Å ³)
Z	6	
Z (berechnet mit Metallradien)	6.9	12.7
Z (berechnet mit Ionenradien)	17.6	31.0

Es ist dabei augenfällig, daß die Metallradien eine geeignetere Näherung der Raumerfüllung darstellen und wegen der kugelförmig gedachten Atome etwas zu hohe Atomzahlen liefern.

Entsprechend der Achstransformationen der orthorhombischen zur monoklinen Zelle ergeben sich für die Koordinaten folgende Beziehungen:

$$x_1 = x_2 + z_2;$$

$$y_1 = y_2;$$

$$z_1 = z_2;$$

Damit transformiert sich die allgemeine Punktlage der Raumgruppe Pnnm:

$$\left[\begin{array}{l} x, y, z \\ -x, -y, -z \\ 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z \\ 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z \\ -x, -y, z \\ x, y, -z \\ 1/2+x, 1/2-y, 1/2-z \\ 1/2-x, 1/2+y, 1/2+z \end{array} \right] \quad \text{zu} \quad \left[\begin{array}{l} x+z, y, z \\ -x-z, -y, -z \\ -x-z, 1/2+y, 1/2-z \\ x+z, 1/2-y, 1/2+z \\ -x+z, -y, z \\ x-z, -y, -z \\ x-z, 1/2-y, 1/2-z \\ -x+z, 1/2+y, 1/2+z \end{array} \right]$$

Koppelt man zwei Besetzungen in der allgemeinen Punktlage von P2₁/c mit den Koordinaten x+z, y, z und -x+z, -y, z, so erhält man damit genau alle transformierten orthorhombischen Koordinaten, d.h. dann sind beide Beschreibungen identisch. Läßt man die Spiegel-

ebene (bc) des orthorhombischen Systems weg, so erhält man denn in $P2_1/c$ folgende Punktkombinationen: x, y, z und $x', -y, z$, d.h. bei gleichem z Paare von Punkten in $+y$ und $-y$ mit frei wählbaren x -Parametern. Durch die Wahl solcher Paare läßt sich in der monoklinen Aufstellung die Auslöschung (Ok1) nur für $k+l = 2n$ erzeugen. Sie entspricht genau dem oben abgeleiteten Strukturmodell aus jeweils zwei Teilgittern, die bei freier x -Wahl um $y = 1/2$ und $z = 1/2$ gegeneinander verschoben sind. Um erste Anhaltspunkte über mögliche Atomlagen zu erhalten, wurde eine Tabelle der Koordinatendifferenzen in der allgemeinen Punktlage der Raumgruppe $P2_1/c$ aufgestellt (Tab. 2).

Tabelle 2: Koordinatendifferenzen in der allgemeinen Punktlage der Raumgruppe $P2_1/c$

	x, y, z	$-x, -y, -z$	$-x, 1/2+y, 1/2-z$	$x, 1/2-y, 1/2+z$
x, y, z	0, 0, 0	-2x, -2y, -2z	-2x, 1/2, -2x-1/2	0, -2y-1/2, 1/2
$-x, -y, -z$	2x, 2y, 2z	0, 0, 0	0, 2y+1/2, 1/2	2x, 1/2, 2x+1/2
$-x, 1/2+y, 1/2-z$	2x, 1/2, 2x+1/2	0, -2y-1/2, 1/2	0, 0, 0	2x, -2y, 2z
$x, 1/2-y, 1/2+z$	0, 2y+1/2, 1/2	-2x, 1/2, -2x-1/2	-2x, 2y, -2z	0, 0, 0

Aus der dreidimensionalen Patterson-Synthese sollten also bei $u = 0$, $v = 1/2+2y$, $w = 1/2$ alle möglichen y -Parameter für die einfache Besetzung der allgemeinen Punktlage abzulesen sein. Es ergaben sich für y folgende Möglichkeiten: $y = 0.03, 0.145, 0.250, 0.355, 0.475$ und jeweils $1/2+2y$. Nun wurden bei $u = 2x$, $v = 0$, $w = 1/2+2z$ alle Pattersonmaxima gesucht und diese über die Differenzen $u = 2x$, $v = 2y$, $w = 2z$ mit den gefundenen y -Werten verbunden. Bei dieser Suche

ergab sich nur eine sehr geringe Auswahl an Werten für x , y , z . Versuche mißlangen jedoch, diese Punkte zu Paaren x , y , z und x' , $-y$, z zu verbinden, um auch die Auslöschung in (0kl) zu erzeugen. Ähnliche Ableitungen wurden nun in der Raumgruppe $P2/c$ durchgeführt (Tab. 3).

Tabelle 3: Koordinatendifferenzen in der allgemeinen Punktlage der Raumgruppe $P2/c$

	x, y, z	$-x, -y, -z$	$-x, y, 1/2-z$	$x, -y, 1/2+z$
x, y, z	0, 0, 0	$-2x, -2y, -2z$	$-2x, 0, 1/2-2z$	0, $-2y, 1/2$
$-x, -y, -z$	$2x, 2y, 2z$	0, 0, 0	0, $2y, 1/2$	$2x, 0, 1/2+2z$
$-x, y, 1/2-z$	$2x, 0, 1/2+2z$	0, $-2y, 1/2$	0, 0, 0	$2x, -2y, 2z$
$x, -y, 1/2+z$	0, $2y, 1/2$	$-2x, 0, 1/2-2z$	$-2x, -2y, -2z$	0, 0, 0

Auch sie führten zu keinem vernünftigen Strukturmodell, so daß an diesem Punkt die Strukturuntersuchung abgebrochen wurde. In den Röntgenaufnahmen wurden keine Hinweise auf eine Überstruktur gefunden. Die Symmetrierniedrigung der näherungsweise orthorhombischen Zelle konnte auch nicht durch eine Zwillingsbildung gedeutet werden.

Von der neuen Calciumarsenidphase ist also bisher zusammengefaßt folgendes bekannt:

CaAs_2 , metallisch hellgraue, spröde Substanz, wenig feuchtigkeitsempfindlich, zersetzt sich in Säure, leistenförmige Einkristalle, nach orientierenden Versuchen nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu.

Monoklin (pseudoorthorhombisch):

$$a = 11.97 \text{ \AA};$$

$$b = 5.85 \text{ \AA};$$

$$c = 18.05 \text{ \AA};$$

$$\beta = 130.59^\circ; Z \approx 12;$$

$$D > 3.3 \text{ g/cm}^3$$

Entsprechend dem Konzept von Zintl-Klemm-Bussmann sind für das Arsen-Teilgitter gewinkelte Arsenketten, Schrauben oder Ringe zu erwarten, vergleichbar z.B. den Strukturen von KSb (7) und LiAs (8).

3.1.2. Die Phase SrAs_3

Ansätze, in denen Strontium und Arsen in geschlossenen Eisenbomben etwa einen Tag lang auf 750°C erhitzt worden waren, enthielten eine Substanz, die rein äußerlich die unveränderte faserige Struktur des eingesetzten Strontiums zeigt. Die Brocken waren jedoch fast schwarz, metallisch und spröde. Mit Wasser und verdünnter Salzsäure reagierten sie nur sehr träge, sie lösten sich erst in konzentrierter Salpetersäure schnell und vollständig auf. Pulveraufnahmen ergaben ein recht linienreiches Diagramm, das mit Pulverdiagrammen der einge-

setzten Reaktionspartner nicht identisch war. Analysen, bei denen allerdings nur eine Strontiumbestimmung durchgeführt worden war, ergaben für die Verbindung einen Strontiumgehalt von 29 Gew.%. Daraus errechnete sich eine formelmäßige Zusammensetzung SrAs_3 . Da von dieser Substanz jedoch keine Einkristalle zu erhalten waren und das Pulverdiagramm nicht indiziert werden konnte, ist über die Struktur des SrAs_3 nichts bekannt.

3.1.3. Arsenreiche Bariumphasen

In Ansätzen, in denen Barium und Arsen im Verhältnis 1:3 und 1:2 in geschlossenen Eisenbomben zusammengesmolzen wurden, fanden sich einige durch Pulveraufnahmen unterscheidbare Verbindungen. Beim Molverhältnis $\text{Ba:As} = 1:3$ ließ sich eine große Menge einer silbern bis golden glänzenden sehr gut kristallinen Substanz isolieren. Proben dieser Verbindung wurden mit folgendem Ergebnis analysiert:

Ba: 35.50 Gew.%; As: 61.71 Gew.%

entsprechend der Zusammensetzung $\text{BaAs}_{3.19}$. Eine Dichtebestimmung nach der Verdrängungsmethode ergab einen Wert von 6.2 g/cm^3 . Das Pulverdiagramm der Substanz zeigte nur wenige Linien die sich tetragonal mit den Achsen $a = b = 3.99 \text{ \AA}$ und $c = 13.00 \text{ \AA}$ indizieren ließen. (vergl. Tab. 4).

Tabelle 4: Indizierung von BaAs_3
(verwendete Strahlung: Cu $K\alpha$)

4θ	θ	$\sin^2\theta$	I_{obs}	h k l
4.65	1.16	0.0404	s	1 0 1
4.88	1.22	0.0447	s	-
5.45	1.36	0.0555	s	0 0 4
6.10	1.53	0.0692	sst	1 0 3
6.36	1.59	0.0751	m	1 1 0
6.95	1.74	0.0892	st	1 1 2 (0 0 5)
8.30	2.01	0.1255	m	1 0 5 (0 0 6)
8.50	2.13	0.1314	s	1 1 4
8.88	2.22	0.1428	s	-
9.15	2.29	0.1511	st	2 0 0
10.66	2.67	0.2012	st	1 1 6 (1 2 2)
11.20	2.80	0.2204	st	0 0 8
12.67	3.17	0.2757	s	0 2 6
13.30	3.33	0.3006	s	1 1 8
13.78	3.45	0.3200	s	0 2 7 (0 1 9)
15.02	3.76	0.3714	m_d	0 2 8 (3 1 0)

Dabei wurde eine Auslöschung vom Typ (hkl) nur für $h+k+l = 2n$ beobachtet. Für die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle ergab sich $Z = 2$.

Sublimiert man Arsen langsam über Barium, so findet man ein makroskopisch recht gut homogen aussehendes metallisch hellgraues, sprödes Produkt, das nur langsam mit Wasser reagiert. Diese Substanz ergibt ein außerordentlich linienreiches Pulverdiagramm, dessen Indizierung nicht möglich war. Ein Vergleich verschiedener Substanzen aus ähnlichen Ansätzen ließ jedoch darauf schlie-

Ben, daß das Material mehrphasig sei, da die Intensitätsverhältnisse mancher Linien der Pulveraufnahmen verschiedener Präparate deutlich unterschiedlich ausfielen. Auch makroskopisch ließen sich in dem kompakten Schmelzregulus Schichten mit unterschiedlichem Glanz erkennen, die möglicherweise unterschiedlichen Phasen entsprechen.

3.1.4. Die Phase Ca_4As_5

Mehrere Versuche, bei denen Calcium und Arsen im Verhältnis 1:1 gemischt und unter Argon im offenen Korundtiegel auf etwa 700 °C erhitzt wurden, lieferten neben nicht umgesetztem Calcium eine homogene, metallisch hellgrau glänzende Substanz. Die Phase läßt sich in dünne Plättchen spalten, reagiert mit Wasser nur sehr langsam und leitet den elektrischen Strom. Eine Analyse der Verbindung ergab:

Ca: 30.08 Gew.%; As: 69.55 Gew.%

was einer Zusammensetzung Ca_4As_5 recht gut entspricht. Röntgenpulveraufnahmen ergaben ein äußerst linienreiches Diagramm, das sich nicht indizieren ließ. Über die Struktur des Ca_4As_5 ist daher noch nichts bekannt.

3.1.5. Die Verbindung CaAs

Für meine praktischen Arbeiten stellte die Verbindung CaAs eine sehr wichtige Ausgangssubstanz dar. CaAs war schon 1970 von L. Betz dargestellt worden und unter der Bezeichnung α -Phase beschrieben worden (9). Ein Versuch, die Struktur dieser Verbindung aus Pulveraufnahmen zu klären, scheiterte damals. 1973 wurde dann die Struktur von Jandelli (6) aufgeklärt. Anhand der von Jandelli angegebenen Pulverdaten konnte die α -Phase nachträglich eindeutig als CaAs identifiziert werden. CaAs kristallisiert in einer Zelle mit folgenden kristallographischen Daten:

Hexagonal:

Raumgruppe: $P\bar{6}2m$

$$a = b = 7.858 \text{ \AA};$$

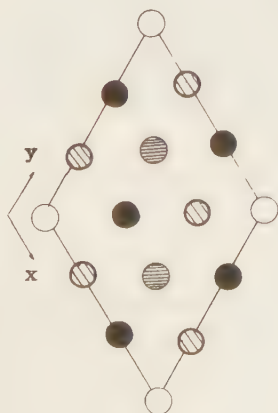
$$c = 5.921 \text{ \AA};$$

Punktlagebesetzung: 3 Ca in 3f mit $x = 0.31$

3 Ca in 3g mit $x = 0.64$

2 As in 2e mit $z = 0.29$

4 As in 4h mit $z = 0.21$



● = Ca in 3g

▨ = Ca in 3f

▤ = As in 4h

○ = As in 2e

Die Atome bauen ein Na_2O_2 -Gitter auf, in dem As_2 -Hanteln an die Stelle der O_2 -Hanteln treten. Eine solche hantelförmige Anordnung entspricht ganz den Klemm-Bussmannschen Vorstellungen über die Struktur von Zintl-Phasen. Jedem Arsen-Atom werden ja bei der Stöchiometrie CaAs von einem Calcium-Atom je zwei Elektronen "übertragen". Somit sollte das Arsen im Gitter des CaAs Strukturelemente bilden, die in ihrer Anordnung denen der Elemente der siebten Hauptgruppe des Periodensystems entsprechen, also X_2 -Baueinheiten, genau wie sie hier zu beobachten sind, angeordnet in einem typischen Ionengitter.

Jandelli und Mitarbeiter erhielten CaAs stets in feinkristalliner Form. In einigen Ansätzen zur Darstellung von CaAs als Ausgangsmaterial für weitere Synthesen fand ich jedoch auch sehr gut ausgebildete Büschel von Einkristallnadelchen und miteinander verwachsene, stark glänzende Plättchen, die bei Pulveraufnahmen das Liniendiagramm des CaAs ergaben. Vor allem wenn bei Temperaturen um 700°C Arsen über heißes Calcium sublimiert wurde, konnten besonders schön ausgebildete Kristallbüschel erhalten werden. Da CaAs außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich ist, wurde das Ausgangsmaterial für weitere Synthesen unter getrocknetem Argon in Ampullen abgefüllt, und Ansätze mit CaAs stets unter Argon eingewogen.

3.2. Erdalkalireiche Phasen

3.2.1. Die Verbindung Ca_5As_3

Wie schon in der Einleitung erwähnt, fanden sich in den Ansätzen von L. Betz neben CaAs auch Einkristalle einer Phase, die damals die Bezeichnung β -Phase erhielt. Die Kristalle waren nadelförmig, schwarz glänzend, verhältnismäßig klein und außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. Von einigen dieser Kristalle wurden Weißenberg-Aufnahmen gemacht, denen sich folgende kristallographische Daten entnehmen ließen:

Hexagonal:

$$\begin{array}{ll} a = b = 14,5 \text{ \AA}; & \alpha = \beta = 90^\circ \\ c = 21,7 \text{ \AA}; & \gamma = 120^\circ \end{array}$$

Aus den beobachteten Spiegelebenen ergab sich insgesamt ein hexagonales Kristallsystem der Laue Symmetrie $6/\text{mmm}$. Größte Schwierigkeiten machte es jedoch anfangs, die Auslöschungen, die auf den Aufnahmen gefunden wurden zu deuten:

Reflexe nur für

$$\begin{array}{ll} hkl: & -h+k = 3n \quad \text{wenn } l = 3n, \\ & -h+k = 3n+1 \quad \text{wenn } l \neq 3n, \end{array}$$

Solche Auslöschungen waren in keiner Raumgruppe zu finden. Eine Erklärung für diese Auslöschungen fand sich, wenn man vom rhomboedrischen Gitter ausging. Im hexago-

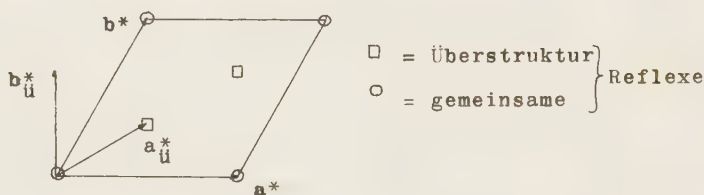
nalen System gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, ein rhomboedrisches Gitter aufzustellen. Diese werden in der Literatur als obverses und inverses Gitter bezeichnet. Sie erzeugen zwei verschiedene Auslöschungen, bezogen auf ein festgelegtes Koordinatensystem. Wenn für das obverse Gitter die Reflexbedingung: $-h+k+l = 3n$ gilt, dann erzeugt das inverse Gitter: $h-k+l = 3n$. Die bei der β -Phase beobachtete Auslöschung kann man nun dadurch erklären, daß man annimmt, es handle sich bei den Kristallen um Zwillinge, in denen der eine Kristall vom Typ obvers-rhomboedrisch ist, der andere invers-rhomboedrisch. Projiziert man die beiden reziproken Gitter der Kristalle übereinander, so kommt man genau zu der bei der β -Phase beobachteten Summenauslöschung.

Die β -Phase war damals bei etwa 700 °C in einer geschlossenen Eisenbombe dargestellt worden. Größere hexagonale Kristalle fanden sich erst in Ansätzen von sehr erdalkalireichen Schmelzen. In einem Ansatz, bei dem eine Mischung von 4g Calcium mit 1g Arsen in einem mit Argon gefüllten Quarzrohr drei Tage auf 900 °C erhitzt worden war, wuchsen auf einer großen Menge unumgesetzten Calcium neben vielen Kristallwürfelchen, von denen weiter unten die Rede sein soll, einige wenige recht große, schwarz glänzende hexagonale Kristallnadeln, die äußerst feuchtigkeitsempfindlich waren. Weißenberg- und Präcessions-Aufnahmen dieser Einkristalle zeigten hexagonale Symmetrie. Zur genaueren Bestimmung der Zelldimensionen wurde der Kristall am Diffraktometer vermessen. Dabei fanden sich folgende Werte:

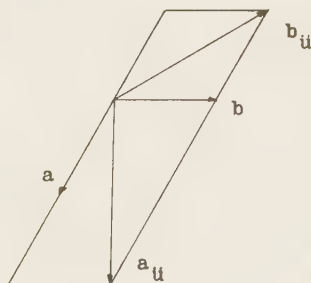
Hexagonal:

$$\begin{array}{ll} a = b = 8.43 \text{ \AA}; & \alpha = \beta = 90^\circ \\ c = 6.75 \text{ \AA}; & \gamma = 120^\circ \end{array}$$

In den Drehkristallaufnahmen der β -Phase war schon aufgefallen, daß jede dritte Schichtlinie deutlich stärker erschien als die übrigen. Ein Vergleich der c-Achsen ergibt, daß diese in der β -Phase etwa dreimal so lang ist wie in der neuen Phase. Die a-Achsen verhalten sich genau wie $1:\sqrt{3}$. Entsprechend umgekehrt verhalten sich die Beträge der reziproken Achsen. Außerdem zeigen die beiden Phasen gemeinsame Reflexe der gleichen Intensitätsabfolge auf den Weissenberg-Aufnahmen. Die β -Phase scheint demnach eine Überstrukturvariante der neu dargestellten Phase zu sein. Vektoriell bestehen zwischen den Elementarzellen und den reziproken Gittern der beiden Phasen folgende Zusammenhänge (siehe Abb. 6):



$$\begin{aligned}
 a^* &= 2a_u^* - b_u^* \\
 |a_u^*|^2 &= (2a_u^* - b_u^*)^2 \\
 &= |a_u^*|^2 (4 - 4\cos 60^\circ + 1) \\
 &= 3|a_u^*|^2 \\
 |a^*| &= \sqrt{3} |a_u^*|
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 a_u &= 2a + b \\
 |a_u|^2 &= (2a + b)^2 \\
 &= |a|^2 (4 + 4\cos 120^\circ + 1) \\
 &= 3|a|^2 \\
 |a_u| &= |a| \sqrt{3} \\
 |a| &= |a_u| / \sqrt{3}
 \end{aligned}$$

Abb. 6 Vektorielle Zusammenhänge zwischen den Elementarzellen und den reziproken Gittern der neuen Phase und der β -Phase

Mit den Zelldimensionen errechnete sich jeweils ein Elementarzellvolumen von: $V = 426,5 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{ü}} = 3950 \text{ \AA}^3$. Im Idealfall sollte gelten: $V_{\text{ü}} = 9V = 3840 \text{ \AA}^3$. Es ist also in der Elementarzelle der β -Phase zusätzlich $110 \text{ \AA}^3$ mehr Platz. Mit plausiblen Atomradien entspricht dieses Volumen etwa 3-6 Atomen. Eigene Analysen der β -Phase ergaben 50,5 Gew.% Calcium (Rest 49,5 Gew.% Arsen), weisen also auf eine Zusammensetzung $\text{Ca}_{1,9}\text{As}$ hin. Gegenüber der weiter unten besprochenen Phase $\text{Ca}_5\text{As}_3 = \text{Ca}_{1,67}\text{As}$ bedeutet das eher eine Erhöhung des Ca-Anteils in der Überstrukturphase. Allerdings sind die Mikroanalysen nicht aussagekräftig genug, eine klare Entscheidung zu fällen. Weitere Untersuchungen an dieser Überstrukturphase wurden nicht durchgeführt.

Es wurde nun versucht, die Struktur der Kristalle der kleineren Elementarzelle zu klären, wobei wegen der geringen Anzahl der gefundenen Kristalle keine chemische Analyse möglich war. Die einzige Auslöschung, die gefunden wurde, war: hol bzw. okl nur für $l = 2n$; zudem fanden sich alle 30° Spuren von Spiegelebenen senkrecht auf c. Für Modellrechnungen wurde die Raumgruppe $P6_3/mcm$ gewählt. Für die Strukturbestimmung wurden drei integrierte Weissenberg-Schichten, die mit Mo-Strahlung aufgenommen worden waren, ausgewertet. Die Schwärzung der Reflexe wurde mit einem photoelektrischen Densitometer der Firma Nonius bestimmt.

Zu Beginn der Untersuchungen wurde eine zweidimensionale Patterson-Projektion auf die uv-Ebene des Patterson-Raumes gerechnet (siehe Abb. 7).

Abb. 7 Ca_5As_3 -
(uv) - Pattersonprojektion

Starke Maxima fanden sich in den Punkten, die in der
Tabelle 5 zusammengefaßt sind:

Tabelle 5: Patterson-Maxima

u	v	Peak- höhe
0.00	0.00	1200
0.00	0.15	1200
0.00	0.22	900
0.00	0.24	1000
0.00	0.39	2500
0.11	0.37	1300
0.11	0.73	1500
0.15	0.00	1200
0.15	0.15	1400
0.22	0.00	900
0.23	0.23	1200
0.24	0.00	1000
0.24	0.62	3500
0.25	0.40	1500
0.27	0.37	1300
0.27	0.90	1500
0.37	0.11	1300
0.37	0.27	1300
0.39	0.00	2500
0.39	0.39	2500
0.40	0.25	1500
0.40	0.62	3500
0.40	0.77	3800

Zu einer Interpretation der Patterson-Synthese wurde nun versucht, die Parameter der Atomlagen aus einem Differenzschema (vergl. Tab. 6) der verschiedenen Punktlagen der Raumgruppe $P6_3/mcm$ zu bestimmen. Aus der Größe der Elementarzelle von $426.5 \text{ \AA}^3$, einer Zusammensetzung, die zwischen CaAs und Ca_3As liegen mußte und einer abgeschätzten Dichte von etwa 3 g/cm^3 ergab sich die mögliche Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zwischen 6.7 für CaAs und 3.95 für Ca_3As . Es konnte also mit folgendem Inhalt der Elementarzelle gerechnet werden: Ca_{7-12} , As_{7-4} . Zur Deutung der Patterson-Synthese mußten in der Raumgruppe $P6_3/mcm$ also nur die niedrigzähligen Punktlagen diskutiert werden.

Punktlagen, in denen Atomkoordinatendifferenzen Δx , $\Delta y = 0.5$ vorkamen, schieden nach der Patterson-Synthese von vornherein aus, da weder bei $u = 0.5$ noch bei $v = 0.5$ Maxima gefunden wurden. Im wesentlichen kamen in der Raumgruppe die Punktlagen 6g, 4d, 4c, 4e, 2b und 2a in Frage, um die Patterson-Synthese zu deuten. Die einzige niedrigzählige Punktlage, die einen freien Parameter hatte, die also zur Untersuchung von Patterson-Maxima, die nicht auf speziellen Positionen lagen, herangezogen werden konnte, war die Punktlage 6g.

Tabelle 6: Koordinatendifferenzen in der Punktlage 6g der Raumgruppe $P6_3/mcm$

	$x, 0, 1/4$	$x, 0, 1/4$	$-x, -x, 1/4$	$-x, 0, 3/4$	$0, -x, 3/4$	$x, x, 3/4$
$x, 0, 1/4$	0, 0, 0	$-x, x, 0$	$-2x, -x, 0$	$-2x, 0, 1/2$	$-x, -x, 1/2$	$0, x, 1/2$
$0, x, 1/4$	$x, -x, 0$	0, 0, 0	$-x, -2x, 0$	$-x, -x, 1/2$	$0, -2x, 1/2$	$x, 0, 1/2$
$-x, -x, 1/4$	$2x, x, 0$	$x, 2x, 0$	0, 0, 0	$0, x, 1/2$	$x, 0, 1/2$	$2x, 2x, 1/2$
$-x, 0, 3/4$	$2x, 0, 1/2$	$x, x, 1/2$	$0, -x, 1/2$	0, 0, 0	$x, -x, 0$	$2x, x, 0$
$0, -x, 3/4$	$x, x, 1/2$	$0, 2x, 1/2$	$-x, 0, 1/2$	$-x, x, 0$	0, 0, 0	$x, 2x, 0$
$x, x, 3/4$	$0, -x, 1/2$	$-x, 0, 1/2$	$-2x, -2x, 1/2$	$-2x, -x, 0$	$-x, -2x, 0$	0, 0, 0

Die am sichersten identifizierbaren Maxima, die durch Besetzung dieser Punktlage in einer Patterson-Projektion erscheinen sollten, lagen nach dem Differenzenschema bei $u = \pm x$, $v = 0$ und $u = \pm 2x$, $v = 0$. Auf den u - und v -Achsen der Patterson-Synthese der neuen Phase fanden sich Peaks bei folgenden Koordinaten: $\pm 0.15, 0$; $\pm 0.22, 0$ und $\pm 0.39, 0$, wobei die Maxima bei $\pm 0.39, 0$ die höchsten waren. Wie Tabelle 6 zu entnehmen ist, treten nun Differenzen $x, 0$ doppelt so häufig auf wie Differenzen $2x, 0$. Zudem sollten zwischenatomare As-As-Vektoren wegen ihrer größeren Elektronendichte die höheren Patterson-Maxima ergeben. Es wurde also angenommen, daß die Maxima bei $\pm 0.39, 0$ durch Differenzen des Typs $x, 0$ in der Punktlage 6g zwischen je zwei Arsenatomen erzeugt wurden. Eine Entscheidung für das richtige Vorzeichen konnte hier nur eine Strukturfaktorrechnung mit Reflexen höherer Schichtlinien bringen. Nach dem Differenzenschema ergibt eine solche Punktlagebesetzung alle in Tabelle 7 aufgezählten Maxima, die auch tatsächlich gefunden wurden.

Tabelle 7: Interkombinationen der Punktlage 6g bei Besetzung mit Arsen ($x = 0.39$)

Koordinaten d. Interkombinat.	u	v
$-x, x$	0.61	0.39
$-2x, -x$	0.22	0.61
$-2x, 0$	0.22	0.00
$-x, -x$	0.61	0.61
$0, x$	0.00	0.39
$x, -x$	0.38	0.61
$-x, -2x$	0.61	0.22
$0, -2x$	0.00	0.22
$x, 0$	0.39	0.00

Koordinaten d. Interkombinat.	u	v
$2x, x$	0.78	0.39
$x, 2x$	0.39	0.78
$2x, 2x$	0.78	0.78
$2x, 0$	0.78	0.00
x, x	0.39	0.39
$0, 2x$	0.00	0.78
$-x, 0$	0.61	0.00
$-2x, -2x$	0.22	0.22

Die restlichen noch nicht gedeuteten Maxima mußten also von Calciumatomen miterzeugt sein. Auch hier erschien es wieder am einfachsten, anhand der Patterson-Peaks auf den u - bzw. v -Achsen weiter zu suchen. Jetzt mußte aber von der Annahme ausgegangen werden, daß Vektoren zwischen Arsen- und Calciumatomen höhere Maxima erzeugen als solche zwischen Calciumatomen. Es wurde versucht, auch einen Teil des Calciums auf der Punktlage 6g unterzubringen. Deutete man unter dieser Voraussetzung die bisher noch nicht beachteten Maxima bei $\pm 0.15, 0$ als Differenzen zwischen Calcium und Arsen, so ergäben sich daraus für Calcium auf der Punktlage 6g die Parameter $x = 0.24$ oder $x = 0.502$; $x = 0.502$ müßte allerdings bei $u = 0.502$ zumindest ein schwaches Maximum ($u = x, v = 0$ bei Calciumbesetzung von 6g) erzeugen. Die Patterson-Funktion hat hier jedoch den Wert Null, während sie bei $u = 0.24$ zumindest etwas größer ist. Für ein vorläufiges Modell sollte daher 6g noch einmal durch Calcium mit $x = 0.24$ besetzt werden. Wäre die Elementarzelle nun gefüllt, so läge eine Verbindung der Zusammensetzung CaAs vor. Da eine solche Verbindung jedoch bereits beschrieben worden war, wurde nun versucht, noch mehr Calcium in der Elementarzelle unterzubringen.

Da auf $u, 0$ und $0, v$ bereits alle Maxima gedeutet werden konnten, mußten nun auch spezielle Punktlagen besetzt werden. Auch hier sollten noch erkennbare Peaks Arsen-Calcium-Vektoren entsprechen. Auf der Patterson-Synthese fanden sich noch nicht interpretierte Maxima, die sehr kleine Werte in u oder v hatten, z.B. bei $0.34, 0.10$ und $0.73, 0.10$. Spezielle Punktlagen mit Parametern $x = 1/3$ bzw. $y = 1/3$ sollten mit Atomen der Punktlage 6g Differenzen von 0.06 bzw. 0.09 erzeugen (vergl. Tab. 8).

Tab. 8: Interkombinationen der Punktlagen 6g und 4d
bei den Besetzungen: 6 As in 6g mit $x = 0.39$
4 Ca in 4d

	$x, 0, 1/4$	$0, x, 1/4$	$-x, -x, 1/4$
$1/3, 2/3, 1/2$	$x-1/3, 1/3, 3/4$	$2/3, x-2/3, 3/4$	$-x-1/3, -x-2/3, 3/4$
$2/3, 1/3, 1/2$	$x-2/3, 2/3, 3/4$	$1/3, x-1/3, 3/4$	$-x-2/3, -x-1/3, 3/4$
$1/3, 2/3, 0$	$x-1/3, 1/3, 1/4$	$2/3, x-2/3, 1/4$	$-x-1/3, -x-2/3, 1/4$
$2/3, 1/3, 0$	$x-2/3, 2/3, 1/4$	$1/3, x-1/3, 1/4$	$-x-2/3, -x-1/3, 1/4$
	$-x, 0, 3/4$	$0, -x, 3/4$	$x, x, 3/4$
$1/3, 2/3, 1/2$	$-x-1/3, 1/3, 1/4$	$2/3, -x-2/3, 1/4$	$x-1/3, x-2/3, 1/4$
$2/3, 1/3, 1/2$	$-x-2/3, 2/3, 1/4$	$1/3, -x-1/3, 1/4$	$x-2/3, x-1/3, 1/4$
$1/3, 2/3, 0$	$-x-1/3, 1/3, 3/4$	$2/3, -x-2/3, 3/4$	$x-1/3, x-2/3, 3/4$
$2/3, 1/3, 0$	$-x-2/3, 2/3, 3/4$	$1/3, -x-1/3, 3/4$	$x-2/3, x-1/3, 3/4$

Koordinaten d. Interkombinat.	u	v
$x-1/3, 1/3$	0.06	$1/3$
$1/3, x-1/3$	$1/3$	0.06
$x-2/3, 2/3$	0.73	$2/3$
$2/3, x-2/3$	$2/3$	0.73
$x-1/3, x-2/3$	0.06	0.73
$x-2/3, x-1/3$	0.73	0.06
$-x-1/3, 1/3$	0.27	$1/3$
$-1/3, -x-1/3$	$1/3$	0.27
$-x-2/3, 2/3$	0.95	$2/3$
$2/3, -x-2/3$	$2/3$	0.95
$-x-1/3, -x-2/3$	0.27	0.95
$-x-2/3, -x-1/3$	0.95	0.27

Für Modellrechnungen sollten also versuchsweise auch solche Punktlagen benutzt werden.

Da nur eine Patterson-Projektion mit mäßiger Auflösung vorhanden war, wurden mit den bisher bestimmten Parametern Strukturfaktorrechnungen durchgeführt. Zu den Rechnungen wurden Daten aus mehreren Weißenberg-Schichten verwendet. Die endgültigen Parameter wurden durch Versuche ermittelt, die R-Werte über die einzelnen Schichten zu optimieren (vergl. Tab. 9).

Tabelle 9: Ca_5As_3 - Parameter und R-Werte über die einzelnen Schichten

Parameter:

	x	y	z
Ca (1)	0.333	0.666	0.000
Ca (2)	0.250	0.000	0.750
As	0.392	0.000	0.250

Schicht 1: (hk0)-Schicht mit 116 Reflexen

R-Wert = 0,084

Schicht 2: (hk1)-Schicht mit 18 Reflexen

R-Wert = 0,15

Schicht 3: (hk2)-Schicht mit 26 Reflexen

R-Wert = 0,18

Schicht 4: (hk3)-Schicht mit 20 Reflexen

R-Wert = 0,17

Die Stöchiometrie der neuen Phase ergab sich aus den röntgenographischen Daten zu Ca_5As_3 mit $Z = 2$. D_x betrug 3.42 g/cm^3 .

Der Strukturtyp, dem die Verbindung Ca_5As_3 angehört, ist bei den intermetallischen Phasen weit verbreitet. Er wurde als Mn_5Si_3 -Typ bezeichnet. Am einfachsten läßt er sich anhand der Koordinationspolyeder der Calcium- bzw. Arsen-Atome beschreiben. Wie aus der Struktur hervorgeht, liegen die Calcium-Atome auf zwei kristallographisch unterschiedlichen Positionen. Entsprechend der Abbildung 8 ist der eine Teil der Calcium-Atome 14-fach koordiniert, die Calcium-Atome auf der anderen kristallographischen Lage sind von 15 nächsten Nachbarn umgeben (siehe Abb. 9). Das Arsen-Atom ist neunfach koordiniert (Abb. 10). Verknüpft man diese Koordinationspolyeder um das Arsen-Atom auf geeignete Weise, so läßt sich dadurch das ganze Kristallgitter aufbauen.

Die interatomaren Abstände in der Verbindung Ca_5As_3 (20) sollen mit denen von Sr_5As_3 (10), Ba_5As_3 (10), Sr_5Sb_3 (11), Ca_5Bi_3 (12) und Ca_5Sb_3 (13) zum Vergleich in Tabelle 10 zusammengefaßt werden:

tabeile 10: Interatomare Abstände in Verbindungen des Typs Me_5X_3

Umgebung von MeI (spezielle Punktlage)	hexagonale Strukturen Abstände in Å				orthorhombische Strukturen Abstände in Å	
	Ca_5As_3	Sr_5As_3	Ba_5As_3	Sr_5Sb_3	Ca_5Sb_3	Ca_5Bi_3
MeI - 2 MeI	3.40	3.66	3.95	3.711	3.564	3.815
- 6 MeII	3.67	3.89	4.11	4.055		
- 6 X	3.13	3.31	3.51	3.470	3.029	3.263
Umgebung von MeII					4.412	4.492
MeII - 4 MeII	4.01	4.27	4.60	4.423		
- 2 MeII	3.69	3.80	4.09	4.167		
- 4 MeI	3.67	3.89	4.11	4.055		
- 2 X	2.93	3.02	3.26	3.258		
- 1 X	3.05	3.27	3.36	3.382		
- 2 X	3.61	3.86	4.18	3.933		
Umgebung von X						
X - 2 MeII	2.93	3.02	3.26	3.258		
- 1 MeII	3.05	3.27	3.36	3.382		
- 4 MeI	3.13	3.31	3.51	3.470		
- 2 MeII	3.61	3.86	4.18	3.933		
- X	3.84	4.17	4.43	4.254		

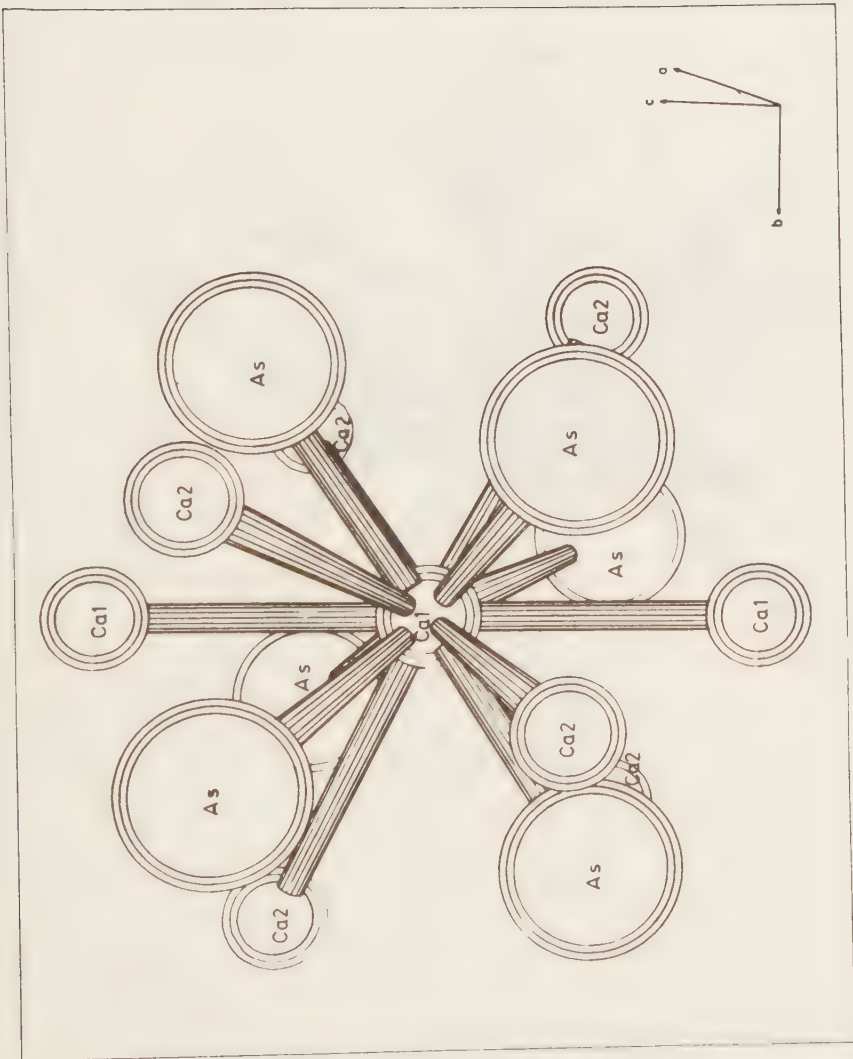


Abb. 8 Ca_5As_3 - Koordinationspolyeder um CaI
(spezielle Punktlage)

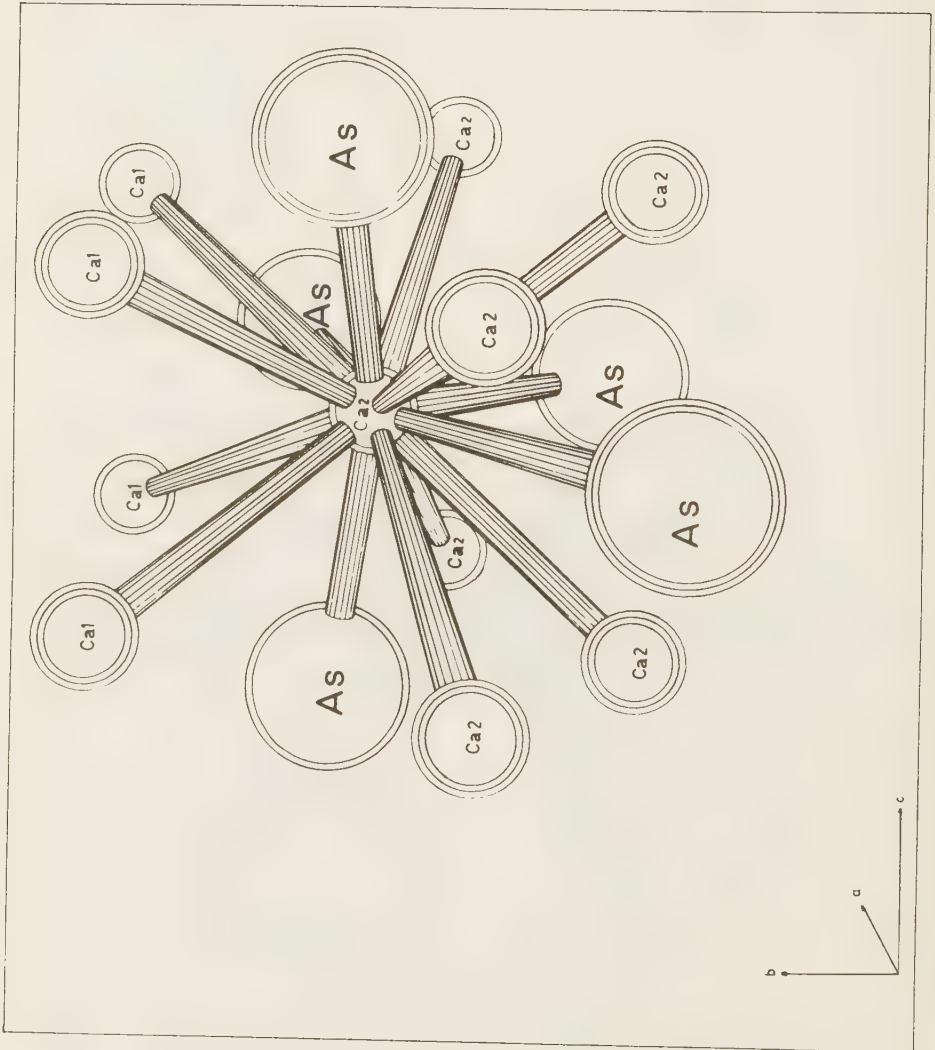


Abb. 9 Ca_5As_3 - Koordinationspolyeder um CaII
(Punktlage 6g)

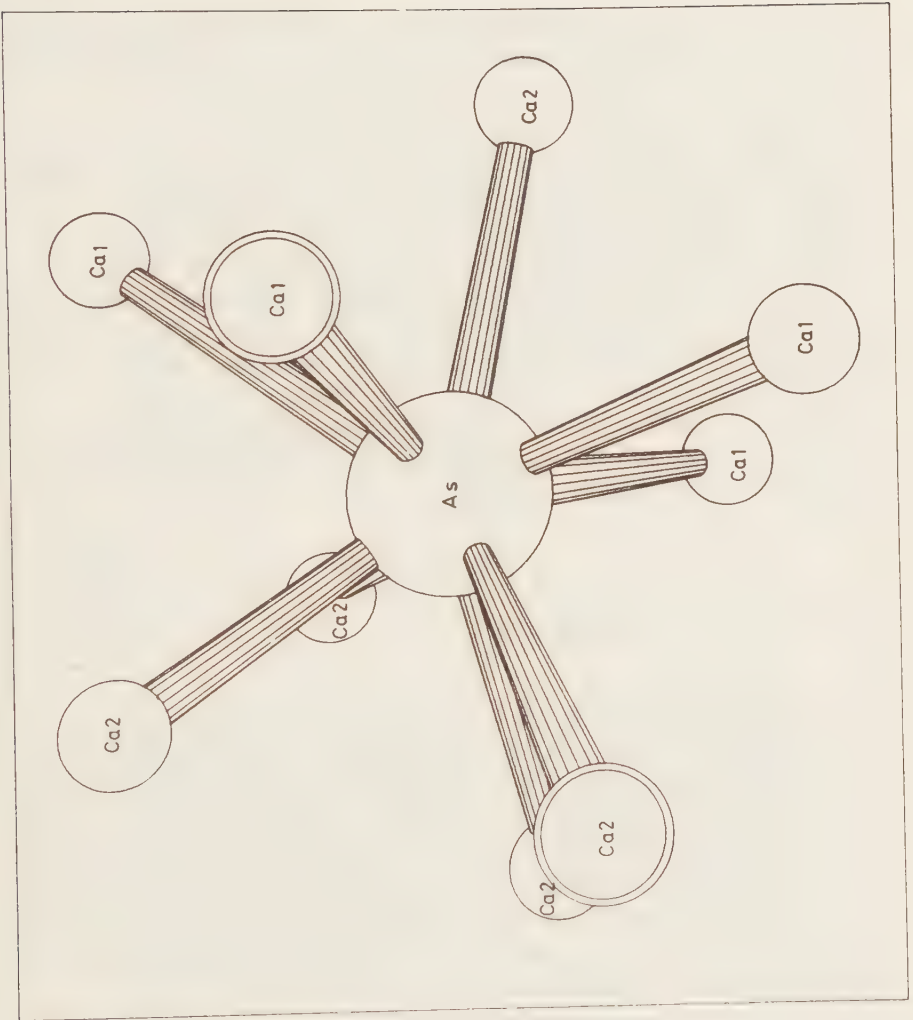


Abb. 10 Ca_5As_3 - Koordinationspolyeder um As
(Punktlage 6g)

Vergleicht man diese Abstände mit den Summen der metallischen Radien der Elemente (Ca: $3.94\text{\AA}$; Sr: $4.30\text{\AA}$; Ba: $4.48\text{\AA}$; As: $2.90\text{\AA}$; Sb: $3.22\text{\AA}$; Bi: $3.64\text{\AA}$), so fällt auf, daß in den II-V-Verbindungen deutlich kürzere Abstände auftreten als die metallischen Radien es erwarten ließen. Vor allem die Abstände zwischen den Erdalkaliatomen sind gegenüber denen in den reinen Metallen stark verkürzt. Einige II-V-Verbindungen der Stöchiometrie Me_5X_3 kristallisieren in einem orthorhombischen Gitter, z.B. Ca_5Sb_3 und Ca_5Bi_3 . Die metallischen Radien der Ausgangskomponenten unterscheiden sich hier stärker voneinander als in den hexagonalen Phasen. Man muß daraus schließen, daß für die Stabilität der Strukturen also auch die Radienquotienten bzw. Packungseffektivitätbestimmend sind.

3.2.2. Die Verbindung Ba_5As_3

Wie bereits aus der Übersicht (Tab. 10) hervorgeht, wurde auch die Verbindung Ba_5As_3 dargestellt. Diese Phase entstand in sehr großen, gut ausgebildeten Kristallen in einem Ansatz, in dem ein Teil Arsen mit einem Teil Barium in einem Korundtiegel vermischt worden war. Beim Erhitzen dieser Mischung auf etwa 600°C setzte eine heftige, stark exotherme Reaktion ein, bei der neben einer sehr großen Menge stark heterogenen Materials auch einige sehr schöne Kristalle von Ba_5As_3 entstanden. Bei der röntgenographischen Untersuchung stellte sich heraus, daß sie isotyp zu Ca_5As_3 war. Es wurde ein Satz integrierter Weissenberg-Aufnahmen mit Mo-Strahlung hergestellt. Dieser wurde photometrisch ausgewertet. Zur Festlegung der optimalen Atomparameter wurden Strukturfaktorrechnungen über

alle vermessenen Schichten durchgeführt und nach dem besten durchschnittlichen R-Wert ausgewählt (Tab. 11).

Tabelle 11: Röntgenographische Daten und Ergebnis der Strukturfaktorrechnung für Ba_5As_3

Hexagonal:

Raumgruppe: $\text{P6}_3/\text{mcm}$

$$\begin{aligned} a &= b = 9.49 \text{ \AA}; & \alpha &= \beta = 90^\circ; \\ c &= 7.90 \text{ \AA}; & \gamma &= 120^\circ; & Z &= 2; \end{aligned}$$

Punktlagebesetzung: 4 Ba in 4d;

6 Ba in 6g mit $x = 0.750$;

6 As in 6g mit $x = 0.606$;

(hkl)- F_{obs} -Schicht mit 43 Reflexen

R-Wert = 0.15

Die Strukturen der Verbindung Me_5X_3 erlauben eine einfache Beschreibung nicht nur mit Hilfe der Koordinationspolyeder. Ihr Kristallgitter läßt sich auch aus Schichten von je drei Erdalkali- und drei Arsen-Atomen in den Höhen 0.25 und 0.75 zusammensetzen, die von zweimal zwei stabförmig aneinander gereihten Erdalkali-Atomen (auf der speziellen Punktlage) in Richtung der Flächennormalen durchzogen werden (siehe Abb. 11 und 12).

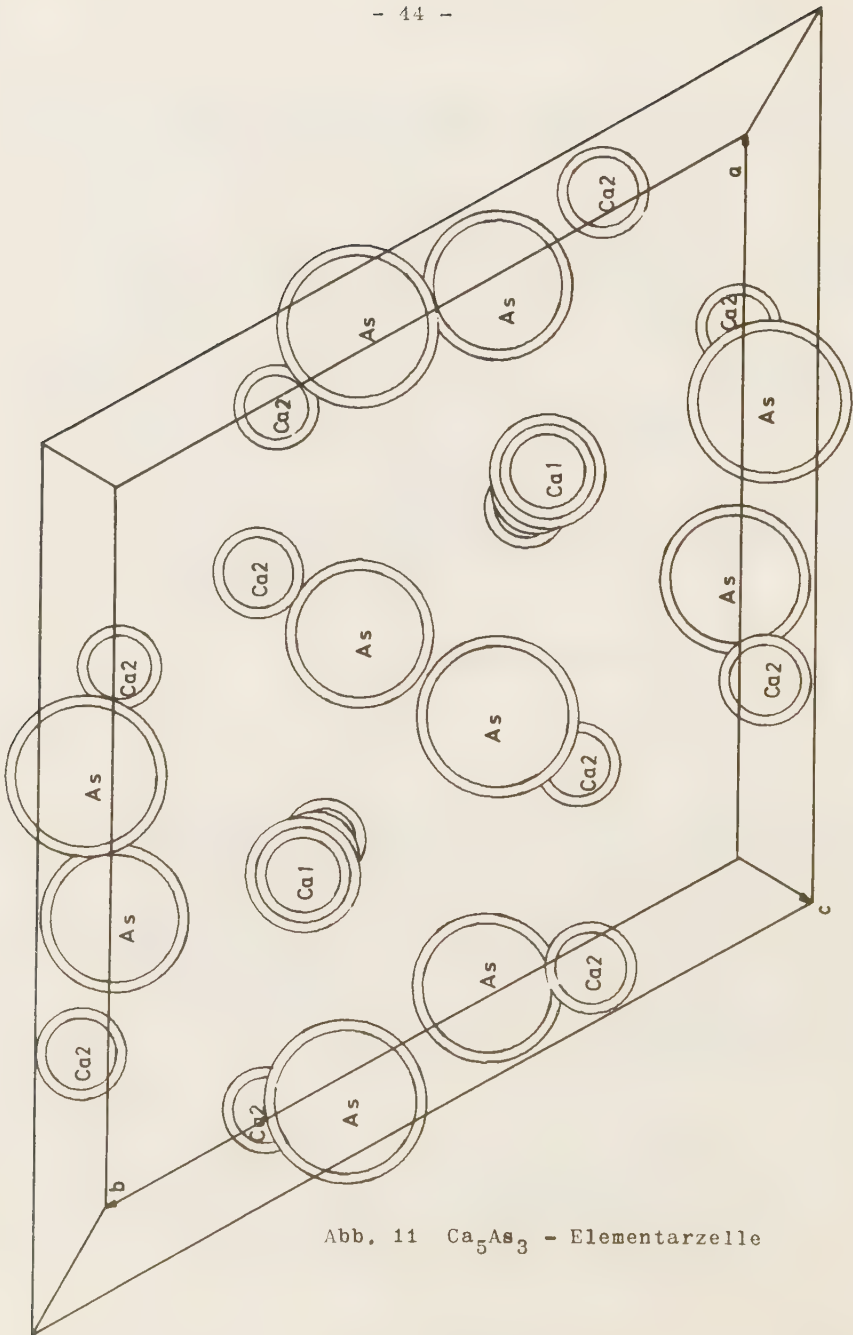


Abb. 11 Ca_5As_3 - Elementarzelle

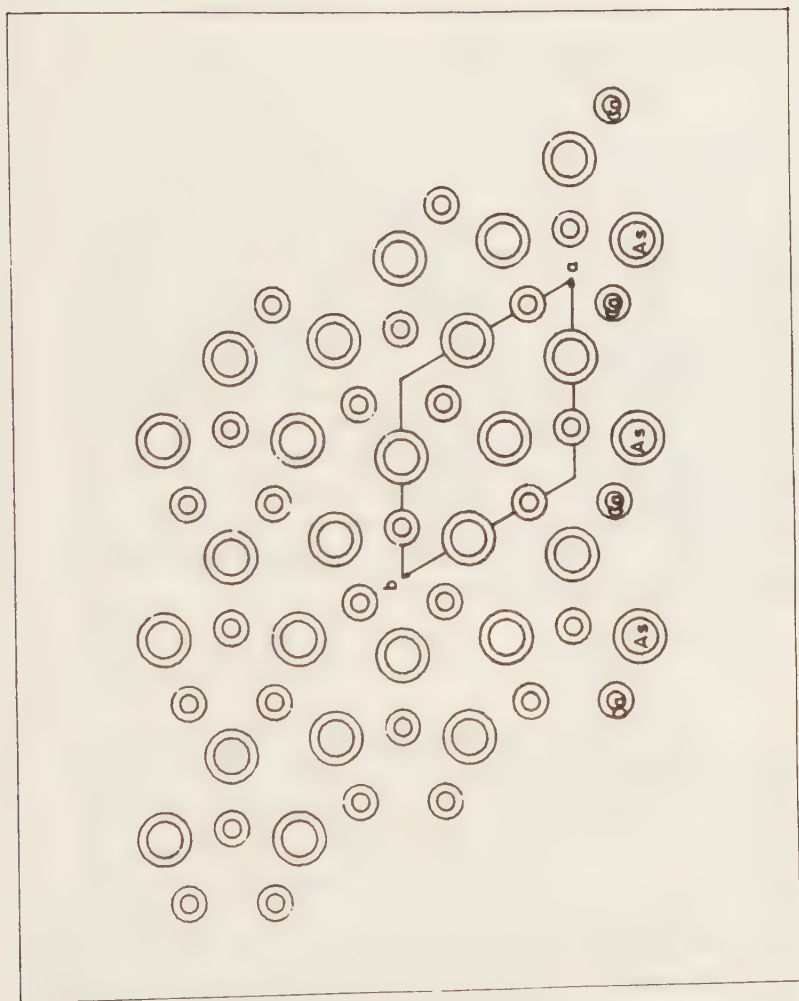


Abb. 12 Ca_5As_3 - Schicht in der Höhe 0.25 bzw. 0.75

3.2.3. Die Verbindung Ca_3As

Bei einer genaueren Untersuchung einiger Ansätze, die von L. Betz in Eisenbomben geschmolzen worden waren, wurden wenige sehr gut ausgebildete, schwarz glänzende Kriställchen gefunden, die jedoch außerordentlich klein waren. Sie waren in Form rechtwinkliger Prismen gewachsen und sehr feuchtigkeitsempfindlich. Es gelang, von einem dieser Kriställchen eine Reihe von Weissenberg-Aufnahmen zu machen. Da die Kristalle jedoch auch in zugschmolzenen Markröhrchen nicht länger als eine Woche beständig waren und nur sehr wenige gefunden wurden, mußte auf eine Integration der Aufnahmen verzichtet werden, um die Belichtungszeit für die einzelnen Schichten möglichst kurz zu halten. Aus den Weissenberg-Aufnahmen ergaben sich folgende kristallographische Daten:

$$\begin{aligned} a = b &= 4.63 \text{ \AA}; & \alpha = \beta = \gamma &= 90^\circ; \\ c &= 15.56 \text{ \AA}; \end{aligned}$$

wobei a zufällig als Drehachse gewählt worden war. In der ersten Schichtlinie läßt sich feststellen, daß b und c jeweils Spuren von Spiegelebenen sind. Der Kristall gehört also der höhersymmetrischen Laue-Gruppe des tetragonalen Systems an. Es fand sich aus den Aufnahmen folgende Auslöschungsregel: Reflexe (hkl) nur für $h+k+l = 2n$. Diese Auslöschung läßt auf eine Innenzentrierung der Zelle schließen. Mit den Intensitätsdaten des Weissenberg-Aquators wurde nun eine Patterson-Projektion auf (vw) gerechnet (siehe Abb. 13).



Abb. 13 $\text{Ca}_2\text{As} - (vw)$ Pattersonprojektion

Auf der Patterson-Projektion finden sich nur bei $0,w$ und $1/2,w$ Maxima. Es können in y -Richtung und damit aus Symmetriegründen natürlich auch in x -Richtung nur die Differenzen Null oder $1/2$ im Kristallraum auftreten. Damit sind aber die Parameter der Atome in x und y auf spezielle Lagen festgelegt. Es wurde nun versucht, aus den Maxima auf $0,w$ die Parameter z zu bestimmen. Unter der Voraussetzung, daß die Struktur zentrosymmetrisch ist, müssen auf der w -Achse der Patterson-Projektion unter anderem Maxima bei $2z$ erscheinen. Aus der Patterson-Synthese erhält man hierfür folgende Zahlen als Möglichkeit (Tab. 12).

Tabelle 12: Patterson-Maxima bei $0,w$

w	2z			
0.14	0.07	0.57	0.43	0.93
0.19	0.095	0.595	0.405	0.905
0.27	0.135	0.635	0.365	0.865
0.35	0.175	0.675	0.325	0.825
0.47	0.235	0.735	0.265	0.765

Mit der Annahme $z = 0.325$ und $z = 0.135$ seien die richtigen Parameter für je vier Arsen- und Calcium-Atome, lassen sich fast allen anderen Maxima der Patterson-Synthese Differenzen zwischen diesen Atomen zuordnen (siehe Abb. 14).

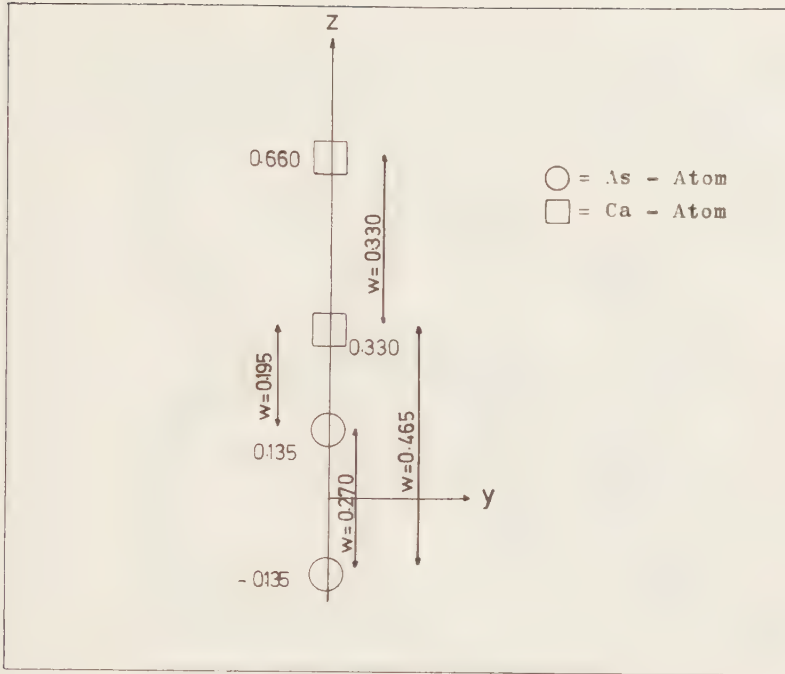


Abb. 14 Schematische Darstellung der Patterson-vektoren bei $u = 0$, $v = 0$

Die Maxima bei $y = 1/2$, $z = 1/2$ und $y = 1/2$, $z = 0.5$ lassen sich erklären, wenn man noch Atome mit den Parametern $z = 0$ und $z = 1/2$ hinzufügt. Das so aufgebaute Strukturmodell läßt sich am besten in der Raumgruppe $I4/mmm$ beschreiben. Mit Hilfe von Strukturfaktorrechnungen ließ sich die Richtigkeit des aus der Patterson-Synthese entwickelten Modells beweisen (Tab. 13).

Tabelle 13: Röntgenographische Daten und Ergebnisse
der Strukturfaktorrechnungen für Ca_2As

Tetragonal:	Raumgruppe: $I4/mmm$
$a = b = 4,63 \text{ \AA};$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ;$
$c = 15,56 \text{ \AA};$	$Z = 4;$
Punktlagebesetzung:	4 As in 4e mit $z = 0,135;$
	4 Ca in 4e mit $z = 0,330;$
	4 Ca in 4c;
(h0l)-Weissenberg-Schicht	mit 43 Reflexen
R-Wert	$= 0,19$
(h1l)-Weissenberg-Schicht	mit 36 Reflexen
R-Wert	$= 0,18$

Aus den röntgenographischen Daten ergab sich also eine Formel Ca_2As für die neue Verbindung mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und der röntgenographischen Dichte ($D_x = 3,09 \text{ g/cm}^3$).

Die Struktur des Ca_2As läßt sich gut durch Schichten senkrecht zur c-Achse beschreiben. Schichten bei $z = 0$ und $z = 1/2$ sind planar und bestehen nur aus Calcium-Atomen. Dazwischen liegen je zwei nicht genau ebene Schichten, die pro Elementarzelle aus je einem Calcium- und einem Arsen-Atom bestehen (Abb. 15 und 16).

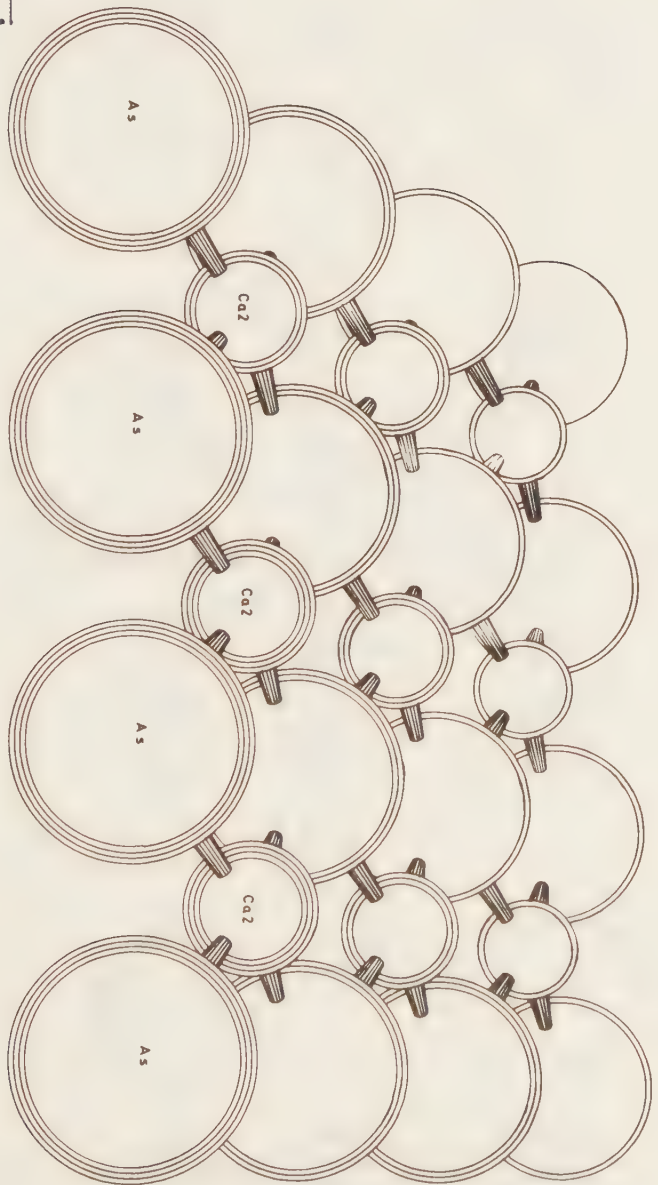
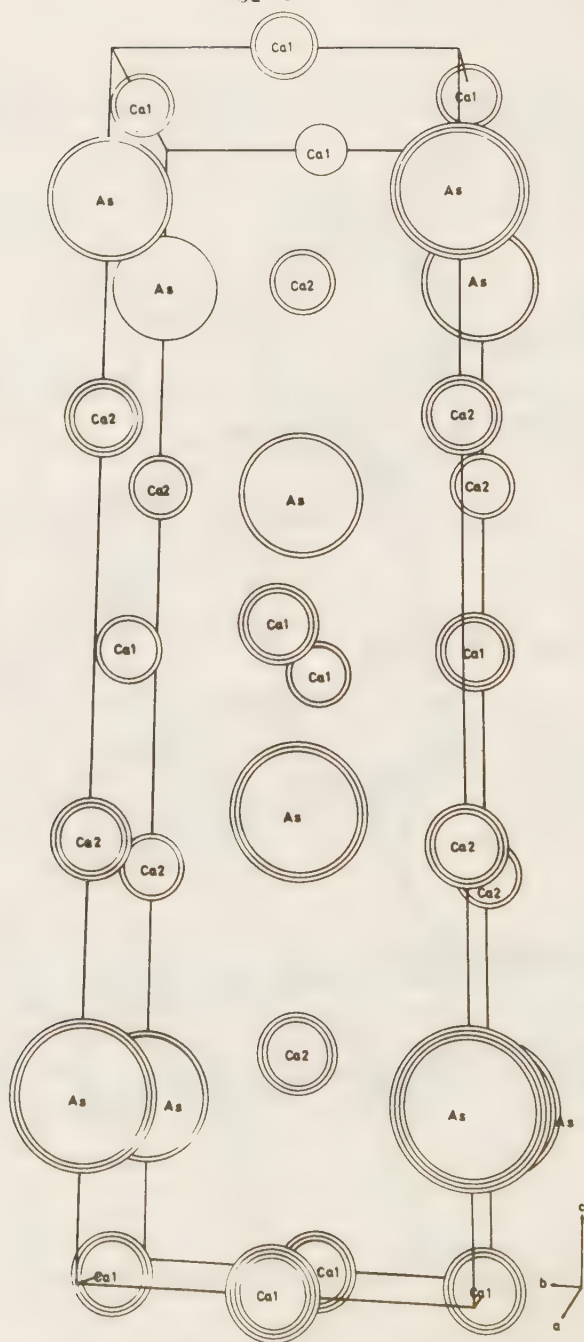


Abb. 15 Ca_2As - Schicht von Calcium und Arsen auf der Punktlage 4e
 $z \approx 0,14$

Abb. 16 Ca_2As - Elementarzelle



Ähnlichkeiten zur Verbindung Ca_5As_3 lassen sich am ehesten aus dem Arsen-Koordinationspolyeder erkennen. Das Arsen ist im Ca_2As auch neunfach koordiniert, das Polyeder ist aber nicht so stark verzerrt wie in der Verbindung Ca_5As_3 (siehe Abb. 17).

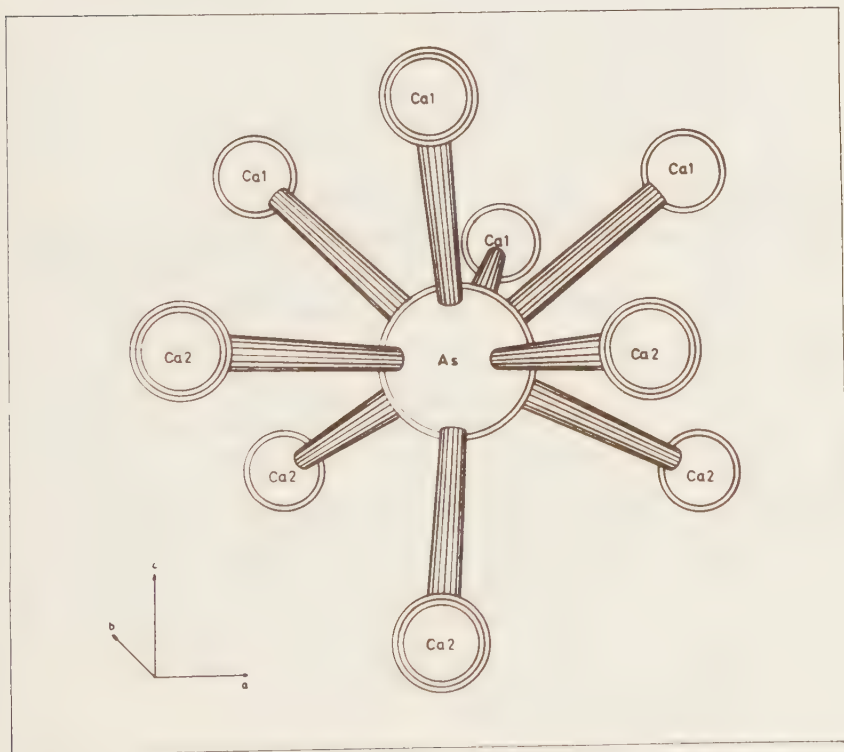


Abb. 17 Ca_2As - Koordinationspolyeder um Arsen
(Punktlage 4e)

Wie bei den Me_5X_3 -Verbindungen sollen auch für die Me_2X -Phasen die interatomaren Abstände einiger Verbindungen zum Vergleich zusammengestellt werden (Tab. 14).

Tabelle 14: Interatomare Abstände in Verbindungen des
Typs Me_2X

Umgebung von MeI (spezielle Punktlage)	Abstände in Å						
	Ca_2As	Sr_2As	Ba_2As	Ca_2Sb	Sr_2Sb	Ca_2Bi	Ba_2Bi
MeI - 4 MeI	3.27	3.42	3.63	3.30	3.537	3.34	3.722
- 4 MeII	3.54	3.70	3.97	3.58	3.898	3.62	4.173
- 4 X	3.13	3.26	3.48	3.25	3.451	3.30	3.668
Umgebung von MeII							
MeII - 4 MeI	3.54	3.70	3.97	3.58	3.898	3.62	4.173
- 4 MeII	4.08	4.20	4.46	4.28	4.464	4.35	4.701
- 4 X	3.32	3.42	3.69	3.33	3.589	3.37	3.784
- 1 X	3.00	3.06	3.28	3.17	3.335	3.22	3.556
Umgebung von X							
X - 4 MeI	3.13	3.26	3.48	3.25	3.451	3.30	3.668
- 4 MeII	3.32	3.42	3.69	3.33	3.589	3.37	3.784
- 1 MeII	3.00	3.06	3.28	3.17	3.335	3.22	3.556

Lit.: Ca_2As (14), Sr_2As , Ba_2As (10), Ca_2Sb , Ca_2Bi (15),
 Sr_2Sb (16), Ba_2Bi (17);

Wie in Ca_5As_3 treten auch in Ca_2As auffällig kurze Calcium- Calcium- Abstände auf, die mit $3.27 \text{ \AA}$ deutlich unter den Abständen der Calcium-Atome im reinen Metall liegen. Auch die Calcium-Arsen- Abstände sind mit $3.00 \text{ \AA}$ kürzer als sie aus den Summen der Metallradien der Elemente ($\text{Ca-As} \approx 3.4 \text{ \AA}$) zu erwarten wären. Der Strukturtyp, der dem Ca_2As entspricht, wurde zuerst bei der Verbindung La_2Sb gefunden (18) und ausführlich beschrieben. Zum Vergleich mit den Verbindungen der Zusammensetzung Me_5X_3 sollen hier auch noch die Koordinationspolyeder der Erdalkali-Atome im Ca_2As dargestellt werden (Abb. 18, 19).

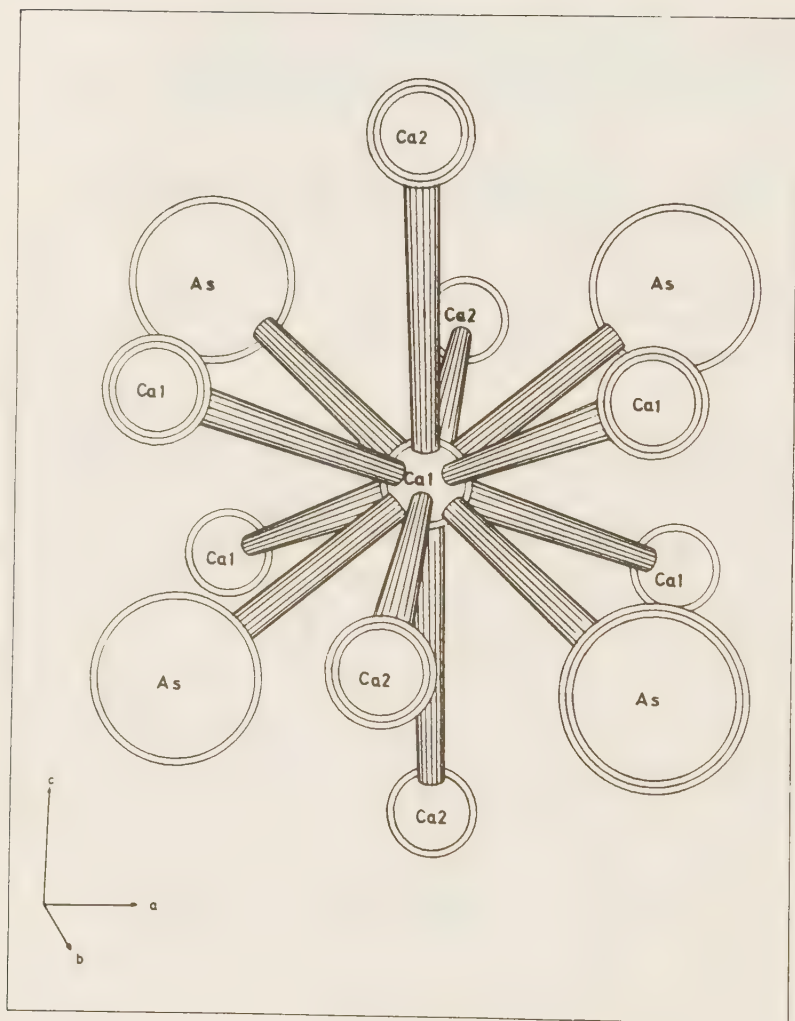


Abb. 18 Ca_2As - Koordinationspolyeder um Ca1
(spezielle Punktlage)

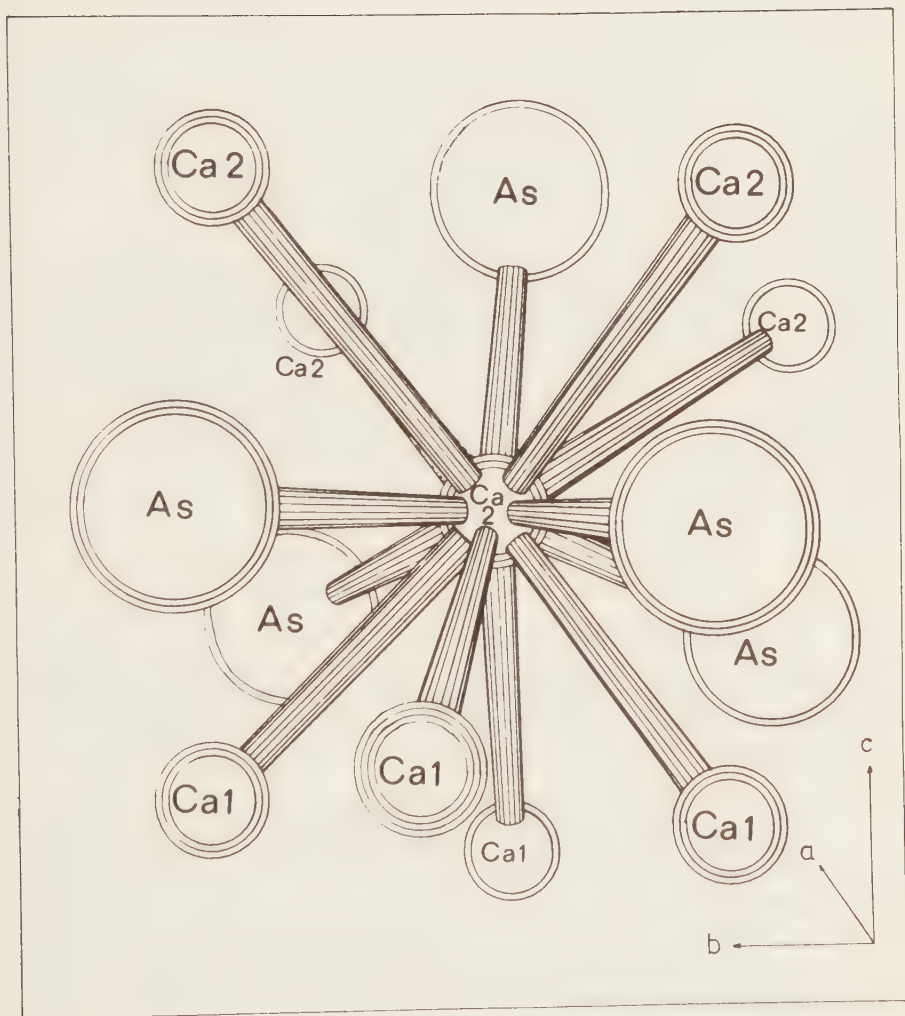


Abb. 19 Ca_2As - Koordinationspolyeder um Ca1I
(Punktlage 4e)

3.2.4. Die Verbindung Ba_2As

Ba_2As wurde wie auch die meisten stark erdalkalireichen Arsenide nicht aus den Elementen dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente ein Ansatz, bei dem Barium und Arsen unvermischt in einem Verhältnis von 1:1 miteinander erhitzt worden waren. Von diesem Material wurden 2 g mit 6 g Barium kurz auf etwa 1200°C gebracht und dann einen Tag bei 700°C gehalten. Die Reaktion wurde unter Argon-Schutzgas in einem Tantal-Tiegel vorgenommen. Es fand sich ein kompakter Schmelzregulus, aus dem viele sehr gut ausgebildete Kristallwürfelchen wuchsen. Eine Analyse des Reaktionsprodukts, die von der Firma Bernhardt durchgeführt worden war, ergab eine Zusammensetzung

Ba: 76.52 Gew.%; As: 14.12 Gew.%

entsprechend einer Formel $\text{Ba}_{2.9}\text{As}$. Aus Einkristall-Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen fanden sich folgende röntgenographischen Daten:

Tetragonal:

$\begin{aligned} a &= b = 5.2 \overset{\circ}{\text{\AA}}; \\ c &= 17.4 \overset{\circ}{\text{\AA}}; \end{aligned} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ;$

Reflexe nur vorhanden für

$hkl: h+k+l = 2n;$

Die Aufnahmen waren denen des Ca_2As außerordentlich ähnlich. Es wurde auch hier als Raumgruppe zur Beschreibung

der Struktur $I4/mmm$ gewählt. Zur Bestimmung der Beugungsintensitäten wurde nun ein Kristall der Barium-Phase am automatischen Einkristall-Diffraktometer vermessen. Die Kristallachsen wurden hierbei bestimmt zu:

$$\begin{aligned} a &= b = 5.131 \text{ \AA}; \\ c &= 17.360 \text{ \AA}; \end{aligned}$$

Eine Strukturfaktorrechnung mit einer Parameterverfeinerung nach dem Verfahren des kleinsten Fehlerquadrates ergab über 360 Reflexe einen R-Wert von 0,14 bei folgender Lagebesetzung:

4 As in 4e mit $z = 0.136$;
4 Ba in 4e mit $z = 0.325$;
4 Ba in 4c;

Das so gewonnene Modell stimmte also praktisch vollständig mit dem des Ca_2As überein. Beide Verbindungen sind isotyp, die interatomaren Abstände im Ba_2As sind schon in Tabelle 14 angeführt.

Allen bisherigen Ergebnissen nach scheint es nun so, als sei die Analyse $\text{Ba}_{2.9}\text{As}$ entweder auf unzureichend gründlich ausgelesenes, also inhomogenes Material oder auf Fehler in der Analysenmethode zurückzuführen. Weitere Ansätze, die mit einem höheren Ausgangsgehalt an Erdalkalimetall gemacht wurden, untermauern ein solches Urteil jedoch nicht.

3.2.5. Die Verbindungen der Zusammensetzung Ca_{2+x}As

Alle Versuche, größere Kristalle der Verbindung Ca_2As zu erhalten, waren bei unterschiedlichen Stöchiometrien und Temperaturen um 1000°C fehlgeschlagen. Erst ein Ansatz, bei dem eine Probe mit dem Molverhältnis 6:1 in einer geschlossenen Eisenbombe kurzzeitig bis über 1400°C erhitzt worden war, lieferte einen kompakten Schmelzregulus, in dem sich teilweise millimetergroße derbe Kristallplatten einer dunkel glänzenden Verbindung fanden. Spaltstücke dieser Kristalle erschienen unter dem Mikroskop in der Durchsicht teils flaschengrün, teils gelblich orange. Beide Farben und ihre Mischungen kamen dabei auch manchmal in ein und demselben Kristall vor. Von diesen Kristallen wurde nun ein Satz Einkristallaufnahmen gemacht, deren Auswertung aber zu genau denselben kristallographischen Daten wie bei Ca_2As führte. Da die Kristalle diesmal jedoch sehr groß waren, stand genug reines Material für eine Analyse zur Verfügung, das unter dem Mikroskop ausgelesen wurde. Von der Firma Bernhardt wurden folgende Werte ermittelt:

Ca: 61.34 Gew.%; As: 38.15 Gew.%

Rechnerisch ergibt sich daraus für die Zusammensetzung der Verbindung die Formel Ca_3As . Eine Strukturverfeinerung sollte nun mit Intensitätsdaten erfolgen, die aus fünf integrierten Weissenberg-Schichten erhalten worden waren. Allerdings waren die Kristalle entlang der Gittergeraden $[110]$ gewachsen, so daß die Aufnahmen hhl-Schichten darstellten. Bei den ersten Modellrechnungen wurde von der Struktur für Ca_2As ausgegangen und die Pa-

parameter so lange variiert, bis sich über die Schichten gemittelt ein optimaler R-Wert ergab. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Tabelle 15 zusammengefaßt:

Tabelle 15: Ca_3As -Strukturfaktorrechnung

Punktlagebesetzung: 4 As auf 4e mit $z = 0.137$;
4 Ca auf 4e mit $z = 0.332$;
4Ca auf 4c;

(hkl)- F_{obs} -Schicht mit 104 Reflexen

R-Wert = 0.19

Mit diesem Befund ist das Ergebnis der Analyse jedoch nicht zu vereinbaren. Um zu einer stöchiometrischen Zusammensetzung von Ca_3As zu gelangen, müssen noch vier weitere Calcium-Atome in der Elementarzelle untergebracht werden. Berechnet man jedoch jetzt bei unverändertem Elementarzellvolumen mit $Z = 4$ für Ca_3As , d.h. mit zwölf Calcium-Atomen und vier Arsen-Atomen pro Elementarzelle die röntgenographische Dichte, so ergibt sich ein Wert von 4.65 g/cm^3 , der von dem gemessenen Wert nach der Schwebemethode, der 2.96 g/cm^3 beträgt, schon sehr weit abweicht, sicher über die Fehlergrenze für diese Methode. Eine Möglichkeit, um bei nahezu unveränderter Dichte und gleichbleibendem Zellvolumen auf eine Zusammensetzung Ca_3As zu kommen, besteht darin, daß man je ein Arsen-Atom in der Elementarzelle des Ca_3As durch ein Calcium-Atom ersetzt. Damit enthält die Elementarzelle des Ca_3As drei Arsen-Atome und neun Calcium-Atome. Mit dieser Zusammensetzung beträgt die röntgenographische Dichte 2.92 g/cm^3 , was mit dem gemessenen Wert recht gut übereinstimmt. Kristallo-

graphisch läßt sich bei einer solchen Zusammensetzung die Elementarzelle nur dann sinnvoll auffüllen, wenn man annimmt, daß im Ca_3As je ein Arsen-Atom pro Elementarzelle statistisch durch ein Calcium-Atom ersetzt wird. Allerdings müssen dann Ca-Ca-Abstände von etwa 3.00 Å auftreten, die damit ungewöhnlich kurz sind. Ein solcher statistischer Ersatz eines Arsen-Atoms durch ein Calcium-Atom würde in der gesamten Elementarzelle die Zahl der beugenden Elektronen um nur 4% gegenüber der Verbindung Ca_2As mit gleicher Struktur verringern. Dieser kleine Unterschied ist mit Filmmethoden röntgenographisch sicher nicht auszumachen. Ein Hineinpressen von zwölf Calcium-Atomen in die Elementarzelle sollte sich jedoch auch röntgenographisch deutlich bemerkbar machen. Strukturfaktorrechnungen mit Modellen vom Typ $\text{Ca}_{12}\text{As}_4$ pro Zelle ergaben auch durchwegs R-Werte über 0.40.

Die andere Möglichkeit, die offenbar große Phasenbreite dieser "intermetallischen" Phase zu diskutieren, besteht darin, Arsen teilweise aus dem Gitter zu entfernen, so daß statistisch Löcher im Arsenteilgitter entstehen.

Ausgehend von Ca_2As wird hier die Zusammensetzung Ca_3As bei $\text{Ca}_8\text{As}_{2.67} \square_{1.33}$ bezogen auf die Elementarzelle erreicht. Ein solcher Kristall sollte die Dichte 2.61 g/cm^3 haben. Obwohl dieses Leerstellenmodell aus theoretischen Gründen vorzuziehen wäre, spricht die experimentell bestimmte Dichte dagegen. Eine endgültige Entscheidung kann hier nicht gefällt werden.

Es wurden weitere Versuche unternommen, erdalkalireiche Arsenide bei wesentlich höheren Temperaturen als bisher zu synthetisieren. Die ersten Versuche wurden in Korundtiegeln in einem Silitrohrföfen angesetzt. Es wurde jedoch festgestellt, daß in den Ansätzen neben Arsenid stets viel unde-

finierbares Material entstand und die Tiegelwände stark angegriffen waren. Das geeignetste Tiegelmaterial für höhere Temperaturen schien Tantal zu sein. Es existieren zwar eine Zahl ternärer Verbindungen der Elemente Tantal, Arsen und Calcium, doch schien die Reaktivität einer kompakten Tiegelwand bei 1400°C noch nicht zu stören. Zudem sollte bei einem Ansatz geeigneter Größe das Verhältnis von gesamter eingesetzter Menge zu dem mit der Tiegelwand direkt in Berührung stehenden Anteil genügend klein sein, um bei Reaktionszeiten von einem Tag nur sehr wenig Nebenprodukt entstehen zu lassen.

Für die ersten Ansätze in Tantaltiegeln wurden Temperaturen von etwa 1450°C gewählt, bei einer Reaktionszeit von einem Tag. Als Ausgangsmaterial wurde CaAs und Calcium zu einem Verhältnis $\text{Ca}:\text{As}$ von 3:1 eingesetzt. Als Reaktionsprodukt entstand ein sehr kompakter, glasig-farbiger Schmelzregulus, auf dem viele gut ausgebildete Kristalle wuchsen. Diese waren zum größten Teil durchscheinend rot. Die Farbintensität schien dabei unabhängig von der Schichtdicke zwischen tiefrot und einem hellen orangerot zu liegen. Es fand sich im Tiegel kein überschüssiges Calcium mehr, die Wand des Korund-Schutzrohres war jedoch am Ofenausgang mit metallischem Calcium belegt. Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen, die von den roten Kristallen angefertigt wurden, waren mit denen von Ca_2As und Ca_3As vollkommen identisch. Eine Analyse des roten Materials (Fa. Bernhardt) ergab:

$\text{Ca}: 59.40 \text{ Gew.}\%; \quad \text{As}: 40.42 \text{ Gew.}\%$
--

einer Zusammensetzung $\text{Ca}_{2.8}\text{As}$ entsprechend. Mit der Schwemethode ergab sich eine Dichte von 2.97 g/cm^3 . Damit

schien es sich auch bei dem roten Material um ein Zwischenglied der Verbindungen Ca_2As und Ca_3As zu handeln, in dem ein gewisser Anteil von Arsen-Atomen statistisch durch Calcium ersetzt ist bzw. Arsen-Lücken auftreten. Welches dieser Fehlordnungsmodelle richtig ist, kann aus den Dichtewerten auch hier nicht klar entschieden werden.

Auch an den bei hohen Temperaturen dargestellten Arseniden fiel auf, daß die Kristalle zum Teil in sich uneinheitlich gefärbt schienen. Es fanden sich Kristalle, bei denen die Farbe vom Rand zur Mitte hin zwischen gelbgrün und rot wechselte.

3.2.6. Strontiumreiche Arsenide

Um zusätzliche Auskünfte über die gefärbten erdalkali-reichen Arsenide zu erhalten, wurde von B. Better im Rahmen einer Diplomarbeit (19) Schmelzen von Strontium und Arsen angesetzt. Es fanden sich hier wie in dem System Ca/As Kristalle der Zusammensetzung Sr_5As_3 . Diese wurden durch Einkristallaufnahmen identifiziert und ihre Struktur mit Hilfe von Strukturfaktorrechnungen als isotyp zu Ca_5As_3 festgelegt. Daneben fanden sich stets transparente, gefärbte Kristalle, die tetragonale Symmetrie hatten. Das Gitter ließ sich in der Raumgruppe $I4/mmm$ beschreiben. Strukturfaktorrechnungen, die davon ausgingen, es handle sich um eine dem Ca_2As isotype Verbindung, ergaben einen R-Wert von 0.21 im Äquator bzw. 0.11 in der ersten Schichtlinie. Auffällig war an den Strontium-Phasen, daß bei allen Ansätzen nur rote bis orangerote Reaktionsprodukte entstanden. Es wurde

auch in keinem der Ansätze überschüssiges metallisches Strontium gefunden, da Strontium bei Temperaturen über 1000 °C schon recht flüchtig zu sein scheint.

3.2.7. Verunreinigungen aus Nebenreaktionen

3.2.7.1. CaFeO₂

Bei nahezu allen Ansätzen, die in geschlossenen Eisenbomben bei höherer Temperatur gemacht wurden, fielen stets sehr kleine aber gut ausgeprägte, tiefrubinrote, oktaederförmige Kriställchen auf. Sie wuchsen teils innen, teils außen auf der Wand des Korundtiegels. Da jeweils nur außerordentlich wenig von dieser Substanz entstand, schien es sich um eine Verunreinigung zu handeln. Pulveraufnahmen ergaben ein sehr einfaches Diagramm. Zur Identifikation der Verbindung wurde der ASTM-Index herangezogen, nach dem die Verunreinigung eindeutig als CaFeO₂ bestimmt werden konnte (Tab. 16).

Tabelle 16: CaFeO₂ - d-Werte

d-Werte	
Verunreinigung	CaFeO ₂ (rubinrot) ASTM-Index, Karte Nr. 21/917
2.747	2.75
2.383	2.38
1.684	1.68
1.435	1.44

Wahrscheinlich handelt es sich um eine Bildung von CaFeO_2 über die Gasphase. Ob eine echte Transportreaktion vorliegt, oder der Eigendampfdruck der Komponenten bereits ausreicht, ist unbekannt.

3.2.7.2. CaAl_4

Alle Produkte aus Reaktionen über 1200°C in Korundtiegeln waren stets mit großen Mengen einer silberglänzenden, spröden Masse verunreinigt. Es fiel vor allem auf, daß die Wand der Korundtiegel sehr stark reagiert hatte. Daher konnte von vornherein angenommen werden, daß die Verunreinigung Aluminium enthalten sollte. Zur Bestimmung der Substanz wurden Pulveranalysen mit tabellierten d-Werten des ASTM-Index verglichen. Die silberne Masse ließ sich eindeutig als CaAl_4 identifizieren (Tab. 17)

Tabelle 17: CaAl_4 - d-Werte

Verunreinigung	d-Werte
	CaAl_4 ASTM-Index, Karte Nr. 14/428
2.84	2.83
2.71	2.70
2.43	2.25
2.19	2.18
2.09	2.07
1.99	1.99
1.73	1.73

Diese Beobachtung stimmt mit den thermodynamischen Daten überein, wonach Al_2O_3 durch Calcium reduzierbar ist. Die Mischphasenbildung zu CaAl_4 sollte diese Reaktion noch unterstützen.

3.2.7.3. Arsenhaltige Verunreinigungen

In einer Reihe von Präparaten wurden auf den Oberflächen der Metallreguli dünne, rötliche, feinpulvrige, durch Wasser zersetzliche Überzüge beobachtet. Qualitativ konnte in diesen Calcium (Gipskristalle bei Zusatz von Schwefelsäure) und Arsen (Arsenwasserstoff-Entwicklung bei Zugabe von Säure oder Wasser) nachgewiesen werden. Nach den Pulveraufnahmen lag ein kristallines Gemenge von CaO , anderen Verunreinigungsspuren und einer Substanz vor, deren Linien die stärksten Reflexe der Pulveraufnahme lieferten (Tab. 18)

Tabelle 18: Arsenhaltige Verunreinigung - Indizierung

4θ	θ	$\sin^2\theta$	h k l
60.8	15.20	0.0687	1 1 1
70.5	17.62	0.0917	2 0 0
101.5	25.37	0.1836	2 2 0
120.6	30.15	0.2500	3 1 1
126.6	31.65	0.2753	2 2 2
149.2	37.30	0.3672	4 0 0
165.5	41.37	0.4369	3 3 1
$q_a \approx 0.023$ $a \approx 5.09 \text{ \AA}$			

Diese Linien lassen sich einwandfrei indizieren mit einer kubisch flächenzentrierten Zelle der Gitterkonstante $a \approx 5.09 \text{ \AA}$. Das schwächere Linienmuster des ebenfalls kubisch flächenzentrierten CaO mit $a = 4.80 \text{ \AA}$ ließ sich davon sicher unterscheiden. Nach den chemischen und kristallographischen Befunden muß man annehmen, daß hier ein durch Sauerstoff im NaCl -Gitter stabilisiertes Calciumarsenid vorliegt. Es wurde nicht versucht, diese Phase definiert darzustellen und ihre Stabilitätsgrenze festzulegen.

4. Untersuchung der dargestellten Verbindungen

4.1. Chemisches Verhalten und Analytik

4.1.1. Arsenreiche Phasen

Die arsenreichen Phasen des Calcium, Strontium und Barium sind gegen Luftfeuchtigkeit verhältnismäßig beständig. Unter Paraffinöl behalten alle Phasen ihren Oberflächenglanz. An Luft verlieren sie den Glanz erst nach etwa einer Woche. Unter Wasser war bei den Calcium-Phasen eine sehr träge Gasentwicklung zu beobachten, es war auch nur ein schwacher Geruch nach Arsenwasserstoff wahrnehmbar. Ganz ähnlich verhält sich die Strontium-Phase. Die Barium-Phasen reagierten erst mit verdünnten Säuren unter Gasentwicklung und Abscheidung von wenigen Arsen-Flocken. Schon dieses Verhalten läßt vermuten, daß es sich bei den Barium-Verbindungen im Vergleich zu den Calcium-Verbindungen um arsenreichere Phasen handelt.

Zur Analyse wurde aus den entsprechenden Ansätzen unter dem Mikroskop möglichst einheitlich erscheinende Proben ausgesucht, diese wurden mit getrocknetem Petroläther von anhaftendem Paraffinöl gereinigt, im Vakuum getrocknet und unter Argon in Ampullen eingeschmolzen. Von diesen Proben wurden bei der Firma Bernhardt mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie quantitative Bestimmungen von Arsen und Calcium bzw. Barium angefertigt. Tab. 19 faßt die Ergebnisse noch einmal zusammen.

Tabelle 19: Analysenergebnisse der arsenreichen Phasen

	Gew. % As	Gew. % Ca	Gew. % Ba	Summe %
BaAs ₃	61.71	-	35.50	97.21
CaAs ₂	78.59	21.36	-	99.95
Ca ₄ As ₅	69.55	30.08	-	99.63

4.1.2. Erdalkalireiche Phasen

Alle erdalkalireichen Verbindungen der Zusammensetzung M^{II}; As = 1 : 1 bis 3 : 1 sind gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich. Unter Paraffinöl behalten nur die grobkristallinen roten und grünen Calcium-Verbindungen ihren Oberflächenglanz etwa eine Woche. Alle anderen Verbindungen werden schon nach wenigen Stunden unter Paraffinöl matt. Die zum Einschluß der Kristalle für Röntgenaufnahmen verwendeten Markröhrchen mußten zum Teil erst im Hochvakuum längere Zeit sorgfältig getrocknet werden und mit Methylchlorsilan hydrophobiert werden. Vor allem die kleineren Kristallnadeln der Verbindungen Ca₅As₃ und Ba₅As₃ waren selbst in sorgfältig getrockneten Markröhrchen nur eine beschränkte Zeit haltbar.

Zur Analyse wurde ein Teil der Substanzen ebenso wie im Fall der arsenreichen Verbindungen gewaschen, getrocknet und eingeschmolzen. Eine Zusammenfassung der Analysenergebnisse findet sich in Tabelle 20.

Tabelle 20: Analysenergebnisse der erdalkalireichen Phasen

	Gew. % As	Gew. % Ca	Gew. % Ba	Summe %
Ca_3As	38.15	61.34	-	99.49
$\text{Ca}_{2,8}\text{As}$	40.42	59.40	-	99.82
Ba_3As	14.12	-	76.52	89.64

Eigene Analysen wurden zur Bestimmung des Calcium- und Strontium-Gehalts bei den Verbindungen CaAs , CaAs_2 und SrAs_3 durchgeführt, da hier genügend einheitliches Material für eine chemische Nassanalyse ausgelesen werden konnte. Die Analysenproben wurden unter Argon eingewogen und dann mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt. Eine heftige Reaktion fand erst statt, wenn man der Salpetersäure einige Tropfen Wasser zusetzte. Es wurde nun bis fast zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und das Calcium mit m/100 Titriplex III-Lösung nach Vorschrift der Firma Merck bestimmt. Ein scharfer Umschlag des Indikators ließ sich nur erzielen, wenn der anfängliche Säuregehalt der Proben nicht zu hoch war.

Zur Bestimmung von Strontium wurden die Proben entsprechend den Calciumarseniden in Lösung gebracht, dabei wurde wieder auf eine möglichst geringe Fremdsalzkonzentration in der Lösung geachtet. Die Lösung, die etwa 20 mg Strontium auf 100 ml enthielt, wurde zu gleichen Teilen mit Methanol verdünnt und mit wenig konzentrierter Ammoniaklösung und einigen Tropfen schwach ammoniakalischer Phthaleinpurpur Lösung versetzt. Mit m/100 Titriplex III-Lösung wurde nun bis zu einem Farbumschlag von violett nach grün titriert.

4.2. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen

4.2.1. Dichtebestimmungen

Wenn nur kleine Mengen homogener Substanz vorhanden waren, dann wurde zur Dichtebestimmung die Schwebemethode herangezogen. Ein großer Einkristall oder ein möglichst kompakter Probekrocken wurde in einem Reagenzglas mit Bromoform übergossen, nun setzte man so lange tropfenweise Methylenjodid zu, bis die Probe in dem Flüssigkeitsgemisch gerade schwebte, d.h. Probe und Schwerflüssigkeit genau die gleiche Dichte hatten. Die Dichte dieser Lösung wurde in einem 1 ml Pyknometer bestimmt. Wenn genügend homogenes Probematerial zur Verfügung stand, ließ sich noch eine weitere Methode zur Dichtebestimmung anwenden. In ein Pyknometer von bekanntem Gewicht wurde eine Probe eingewogen. Dann wurde das Pyknometer zusätzlich mit einer Flüssigkeit bekannter Dichte gefüllt, in der die Phase unlöslich war. Da Volumen und Gewicht des Pyknometers, das Gewicht der Probe und die Dichte der Flüssigkeit bekannt waren, ließ sich das Volumen der eingesetzten Probe ermitteln und aus Probengewicht und Probenvolumen die Dichte. Nach dieser Verdrängungsmethode wurde die Dichte von BaAs_3 bestimmt.

Fehlerquellen bei der Dichtebestimmung traten zum einen durch Zersetzung der Proben in der Schwerflüssigkeit auf, wobei die Gasentwicklung eine genaue Messung stark behinderte, zum anderen dadurch, daß der Probekörper möglicherweise gasgefüllte Hohlräume enthielt. Diese Fehler

bedingen einen möglichen negativen Fehler, also zu klein gefundene Dichtewerte.

4.2.2. Leitfähigkeitsmessungen

Selbst eine einfache qualitative Untersuchung des elektrischen Leitverhaltens der Arsenide war aus apparativen Gründen nur mit sehr unsicherem Ergebnis möglich. Probestkristalle und Brocken wurden unter Paraffinöl auf den Heiztisch eines Schmelzpunktmikroskops gebracht. Dann wurden unter dem Mikroskop zwei an einem Mikromanipulator befestigte Wolframspitzen als Messelektroden auf die Probe gepresst und mit einem Leitfähigkeitsmessgerät die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in einem Temperaturbereich zwischen $+20^{\circ}\text{C}$ und $+200^{\circ}\text{C}$ gemessen (Abb. 20).

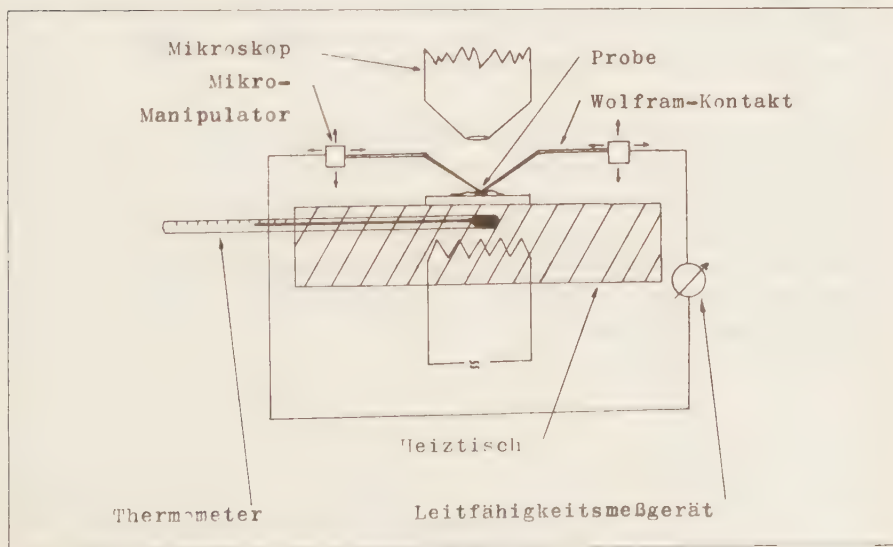


Abb. 20 Leitfähigkeitsmessung - schematische Darstellung

Es stellte sich jedoch heraus, daß mit den Wolframspitzen nur ein sehr schlechter Kontakt zur paraffinbedeckten Probenoberfläche zu erhalten war, da diese sich unter der dünnen Paraffinschicht vor allem bei höheren Temperaturen zu zersetzen begann. Zudem war es bei den meisten Substanzen nicht möglich, für die Messung hinreichend große homogene Stücke zu finden, um mit Sicherheit eine einheitliche Substanz zu vermessen. Unter diesen Voraussetzungen ließ sich eigentlich nur qualitativ beurteilen, ob die Substanz ein Leiter oder ein Isolator ist.

4.2.3. Absorptionsspektren der Verbindungen Ca_{2+x}As

Farbige, transparente intermetallische Phasen sind vom chemischen Standpunkt aus ungewöhnlich und natürlich besonders interessant. Andererseits sind ja auch manche reinen Metalle bereits farbig und in sehr dünner Schicht transparent wie z.B. Gold oder Kupfer.

Von einigen der transparenten Verbindungen wurden optische Spektren in einem Bereich zwischen 300 nm und 750 nm aufgenommen. Dazu wurden feine Splitter der Proben unter Paraffinöl auf einen Quarzobjektträger gebracht und an einem Mikrospektralphotometer vom Typ Beckmann MS 1206 vermessen. Drei typische Proben ergaben die unten abgebildeten Spektren (Abb. 21).

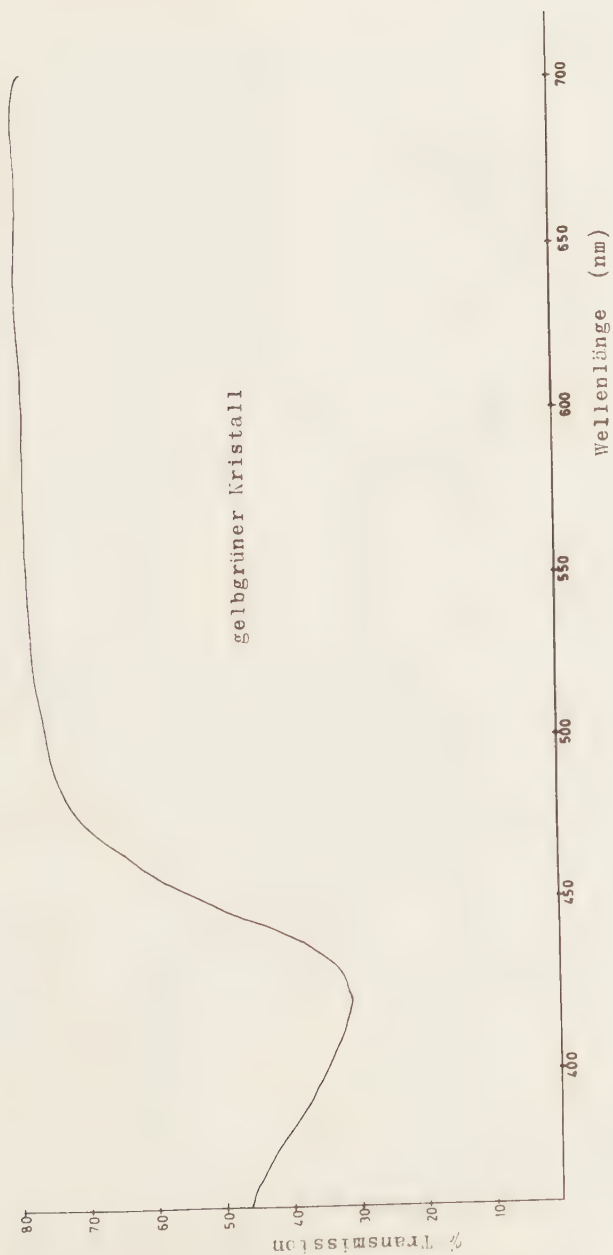
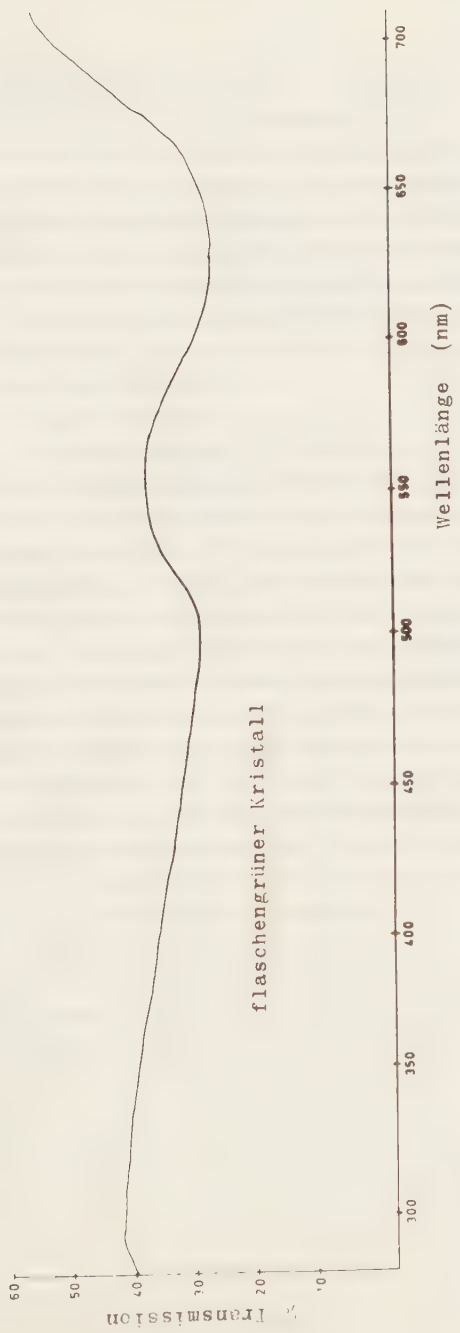


Abb. 21 Transmissionsspektren einiger transparenter Calciumarsenide





Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Form der Absorptionskurven von der Dicke, Gestalt und Oberflächenbeschaffenheit der Kriställchen abhängt. Ideale Proben sollten dünn, planparallel und optisch homogen sein. Diese Bedingungen sind bei den untersuchten Präparaten sicher nicht voll erfüllt. Auch die Absolutgröße der Extinktion kann nicht angegeben werden, da die Dicke der Proben mit den verfügbaren Mitteln nicht meßbar war.

Im allgemeinen ist eine breite Absorptionsbande zu beobachten (gelbgrüne Kristalle: $\lambda_{\max} \approx 420 \text{ nm}$; orange Kristalle: $\lambda_{\max} \approx 500 \text{ nm}$). Manchmal wurden auch zwei Banden bei flaschengrünen Kristallsplittern beobachtet ($\lambda_{\max} \approx 500 \text{ nm}$ und $\lambda_{\max} \approx 630 \text{ nm}$). Nach der Analyse besitzen die grünen Kristalle den höchsten Calciumgehalt. Man kann die Kurven wohl als Spektren locker gebundener Gitterelektronen (Farbzentren) deuten, wobei mit höherem Calciumgehalt Elektronen definierter noch schwächerer Bindung die zweite längerwellige Bande bewirken. Die Absorptionsbanden mancher Kristalle fallen nach der langwelligen Seite steil ab, so daß sie wie Absorptionskanten aussehen. Mit einfachen Experimenten konnte eine Photoleitfähigkeit allerdings nicht beobachtet werden.

4.2.4. NMR und ESR Messungen

Um tiefere Einblicke in die Bindungsverhältnisse der Phasen Ca_{2+x}As zu erhalten, lag es nahe, auch Festkörper-NMR und ESR-Messungen zu machen. Solche Messungen wurden am Institut für physikalische Chemie der T.H. Darmstadt (Lehrstuhl Prof. Alarich Weiß) durchgeführt. Leider konnten dafür nur sehr kleine Mengen an reiner Substanz ausgelesen werden:

^{75}As NMR : 30 mg Ca_{2+x}As (rot)

ESR : 10 mg Ca_3As (grün)

Im gesamten Meßbereich konnten dabei über dem Untergrundrauschen keine klaren Signale identifiziert werden. Zwei Deutungen dieses negativen Befundes sind möglich:

a) Die Substanzmenge reichte wahrscheinlich für die Kernresonanzmessungen nicht aus oder das Arsen-Signal war so verbreitert durch Unordnung des Kristallgitters bzw. der chemischen Umgebung, daß es nicht aufgelöst wurde. Bei der nichtstöchiometrischen Verbindung mit Arsen-Leerstellen und/oder Calcium auf Arsen-Plätzen kann das durchaus der Fall sein.

b) Die Substanzmenge sollte für ESR-Messungen genügen. Das bedeutet, die Substanz enthält kaum ungepaarte Elektronen, ist aber auch kein Metall, so daß eher Ionenbindung oder Elektronenpaare, gebunden an Gitterfehlstellen als Modell diskutiert werden müßten.

Oder: Es existieren ungepaarte Elektronen in verschiedenen Bindungszuständen, so daß diese Unordnung das Signal unterdrückt. Leider müssen diese Fragen hier unbeantwortet bleiben.

5. Zusammenfassung

Entgegen den einfachen chemischen Vorstellungen vom Vorhandensein nur einer stöchiometrischen Verbindung $M_3^{II}As_2$ ist die Stoffklasse der Erdalkaliarsenide viel komplexer und leider in ihren Stabilitätskriterien und thermodynamischen Daten noch weitgehend unaufgeklärt. In der vorliegenden Arbeit konnten eine Reihe neuer Phasen isoliert und mehr oder weniger genau untersucht werden. Die bekannten Daten reichen noch nicht für zuverlässige Phasendiagramme aus. Große Schwierigkeiten bereitet dabei die Variable des Drucks, unter dem diese Phasen stabil sind, wie auch die chemische Reaktionsfreudigkeit der Erdalkalimetalle.

Chemische und physikalische Eigenschaften aller in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen sollen nun in kurzer Form zusammengefaßt werden.

a) $CaAs_2$ wurde aus Mischungen von Calcium und Arsen im Verhältnis 1 : 1 bei etwa 760 °C im geschlossenen Rohr dargestellt. Es kristallisiert in großen, metallischgrau glänzenden Leisten, ist gegen Wasser recht wenig empfindlich und leitet den elektrischen Strom. $CaAs_2$ hat eine Dichte $> 3.3 \text{ g/cm}^3$, die Struktur ist noch unbekannt.

b) Ca_4As_5 aus Ansätzen des Mischungsverhältnisses $Ca : As = 1 : 1$ ist eine metallisch hellgrau glänzende, in Plättchen spaltbare Substanz, die den elektrischen Strom leitet und mit Wasser nur sehr träge reagiert. Pulverdiagramme sind äußerst linienreich. Es fanden sich keine Einkristalle, die Struktur der Verbindung konnte daher nicht bestimmt werden.

c) SrAs_3 , das aus Schmelzen von Strontium und Arsen im geschlossenen Rohr gewonnen wurde, stellt einen schwarzen, metallischen, spröden Festkörper dar, der mit Wasser und verdünnter Salzsäure nur langsam reagiert und sich erst in konzentrierter Salpetersäure löst. Das Pulver zeigt ein linienreiches Röntgen-diagramm. Da keine Einkristalle gefunden wurden, ließ sich die Struktur der Verbindung nicht bestimmen.

d) BaAs_3 entsteht neben anderen Phasen aus Schmelzen von Barium und Arsen im Verhältnis 1 : 2 bis 1 : 3 in geschlossenen Eisenrohren. Es glänzt metallisch golden oder silbern, ist gut kristallin und mit Wasser wenig reaktiv. Die Verbindung hat eine Dichte von 6.2 g/cm^3 . Die Struktur wurde nicht bestimmt.

e) CaAs wird in einer Arbeit von Jandelli beschrieben. Im Gegensatz zu Jandelli, der nur Pulverpräparate erhielt, konnten feine Kristallnadeln und Plättchen isoliert werden, wenn man Arsen über heißes Calcium sublimierte. CaAs ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich mit Wasser unter Entwicklung von Arsenwasserstoff. Die Verbindung hat eine dem Natriumperoxid analoge Struktur.

f) Ca_5As_3 läßt sich aus erdalkalireichen Schmelzen isolieren, die auf etwa 1000°C erhitzt worden sind. Es entsteht in Form schwarzer, extrem feuchtigkeitsempfindlicher Kristallnadeln und hexagonaler Prismen. Ca_5As_3 kristallisiert in einer als Mn_5Si_3 -Typ bezeichneten hexagonalen Struktur, in der auch viele andere intermetallische Phasen kristallisieren. Zu dieser Verbindung existiert eine Überstrukturvariante mit einer etwa neunmal größeren Elementarzelle, die in dieser Arbeit als β -Phase bezeichnet wird. Die Art der Überstruktur wurde nicht näher untersucht.

g) Ba_5As_3 , ein schwarzer, metallisch glänzender Festkörper, der außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich ist, ließ sich aus Barium und Arsen schon bei etwa 600°C darstellen. Die Verbindung kristallisiert ebenfalls in der Mn_5Si_3 -Struktur.

h) Ca_2As wurde aus Schmelzen von Calcium und Arsen im Verhältnis 3 : 1 bei Temperaturen über 1000°C in Form kleiner, schwarz glänzender, sehr feuchtigkeitsempfindlicher Prismen isoliert. Die Struktur der Verbindung entspricht dem tetragonalen La_2Sb -Typ.

i) Ba_2As , das aus Legierungen $\text{Ba} : \text{As} = 1 : 1$ und zusätzlichem Barium in Form schwarz glänzender, tetragonaler Prismen gewonnen wurde, ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und zu Ca_2As isotyp, es hat wie dieses eine große Phasenbreite zur Barium-Seite hin.

j) Ca_{2+x}As mit ($x \leq 1$) entstand in Ansätzen, bei denen ein großer Calciumüberschuß ($\text{Ca} : \text{As}$ bis 6 : 1) gewählt wurde bei Umsetzungstemperaturen über 1200°C . Es handelt sich vielleicht um Hochtemperaturphasen. Sie stellen rote bis grüne, transparente Festkörper dar, die in Form tetragonaler Prismen kristallisieren. Die ermittelten Strukturdaten entsprechen völlig denen von Ca_2As . Es kann augenblicklich noch nicht entschieden werden, ob der größere Calciumgehalt durch teilweisen statistischen Ersatz von Arsen durch Calcium oder durch Ausbildung von Arsen-Lücken im Kristallgitter bedingt ist. Von verschiedenen farbigen Verbindungen wurden optische Spektren in Transmission aufgenommen.

6. Kristallographische Daten

CaAs₂:

Monoklin (In anderer Aufstellung pseudoorthorhombisch)

$$\begin{aligned} a &= 11.97 \text{ \AA}; & \alpha &= \gamma = 90^\circ; \\ b &= 5.85 \text{ \AA}; & \beta &= 130.59^\circ; \\ c &= 18.05 \text{ \AA}; & Z &\approx 12; & D &> 3.3 \text{ g/cm}^3; \end{aligned}$$

BaAs₃:

Tetragonal innenzentriert

$$\begin{aligned} a &= b = 3.9 \text{ \AA}; \\ c &= 13.0 \text{ \AA}; & Z &= 2; & D &= 6.2 \text{ g/cm}^3; \end{aligned}$$

Ca₅As₃:

Hexagonal Raumgruppe P6₃/mcm Mn₅Si₃-Typ

$$\begin{aligned} a &= b = 8.43 \text{ \AA}; \\ c &= 6.75 \text{ \AA}; & Z &= 2; & D_x &= 3.32 \text{ g/cm}^3; \end{aligned}$$

Ca₅As₃-Überstruktur:

Hexagonal

$$\begin{aligned} a &= b = 14.15 \text{ \AA}; \\ c &= 21.7 \text{ \AA}; & Z &\approx 18; & D_x &\approx 3.44 \text{ g/cm}^3; \end{aligned}$$

Ba₅As₃:

Hexagonal Raumgruppe P6₃/mcm Mn₅Si₃-Typ

$$\begin{aligned} a &= b = 9.49 \text{ \AA}; \\ c &= 7.90 \text{ \AA}; & Z &= 2; & D_x &= 4.66 \text{ g/cm}^3; \end{aligned}$$

Ca_2As :

Tetragonal	Raumgruppe $I4/mmm$	La_2Sb -Typ
$a = b = 4.63 \text{ \AA}$;		$D = 2.97 \text{ g/cm}^3$;
$c = 15.56 \text{ \AA}$;	$Z = 4$;	$D_x = 3.09 \text{ g/cm}^3$;

Ba_2As :

Tetragonal	Raumgruppe $I4/mmm$	La_2Sb -Typ
$a = b = 5.13 \text{ \AA}$;		
$c = 17.36 \text{ \AA}$;	$Z = 4$;	$D_x = 5.09 \text{ g/cm}^3$;

Ca_{2+x}As :

Tetragonal	Raumgruppe $I4/mmm$	La_2Sb -Typ
$a = b = 4.63 \text{ \AA}$;		(fehlgeordnet)
$c = 15.56 \text{ \AA}$;		$D = 2.96 \text{ g/cm}^3$;
Fehlordnungsmodelle	$\left\{ \begin{array}{l} Z = 3; \\ Z = 8/3; \end{array} \right.$	$D_x = 2.92 \text{ g/cm}^3$;
für $x = 1$		$D_x = 2.61 \text{ g/cm}^3$;

Literaturverzeichnis

- 1) P. Lebeau, (1899) C.R.Acad.Sci. 128, 95;
P. Lebeau, (1902) Ann.Chim.Phys. 23, 477;
- 2) S.A. Shchukarev, M.P. Morozova, Kan Kho-Yn,
(1957) J.Gen.Chem.USSR. 27, 1803;
- 3) S.A. Shchukarev, M.P. Morozova, Kan Kho-Yn,
G.V. Kokosh, (1956) J.Gen.Chem.USSR. 26, 1525;
- 4) S.A. Shchukarev, M.P. Morozova, Kan Kho-Yn,
V.T. Sharov, (1957) J.Gen.Chem.USSR. 27, 321;
- 5) R. Klement, L. Benek, Z.anorg.allg.Chem. 287, 12 (1956);
- 6) A. Jandelli, E. Franceschi, J.Less-Common Metals
30(2), 211-16, (1973);
- 7) Busmann, Lohmeyer, Z.anorg.allg.Chem. 312, 53-59 (1961);
- 8) D.T. Cromer, Acta Cryst. 12, 36 (1959);
- 9) L. Betz, Zulassungsarbeit, Univ. München (1970);
- 10) G. Nagorsen, B. Better, A. Hütz, Z.Metallk.
67, 118 (1976);
- 11) M. Martinez-Ripoll, A. Haase, G. Brauer, Acta Cryst.
B29, 2717-20 (1973);
- 12) M. Martinez-Ripoll, A. Haase, G. Brauer, Acta Cryst.
B30, 2006-9 (1974);
- 13) M. Martinez-Ripoll, G. Brauer, Acta Cryst.
B30, 1083-87 (1974);
- 14) G. Nagorsen, A. Hütz, Z.Metallk. 65, 618 (1974);
- 15) B. Eisenmann, H. Schäfer, Z.Naturforsch.
29b, 13-15 (1974);
- 16) M. Martinez-Ripoll, A. Haase, G. Brauer, Acta Cryst.
B29, 1715-17 (1973);
- 17) M. Martinez-Ripoll, A. Haase, G. Brauer, Acta Cryst.
B30, 2003-4 (1974);

- 18) W.N. Stassen, M. Sato, L.D. Calvert, Acta Cryst.
B26, 1534 (1970);
- 19) B. Better, Diplomarbeit, Univ. München (1975);
- 20) G. Nagorsen, A. Hütz, Z.Metallk. 66, 314 (1975);

Anhang: Tabellen, Pulveraufnahmen.



h	k	l	F _{obs}	A _{ber}	B _{ber}	F _{ber}	DELTA
0	1	7	63.113	69.667	00.000	69.667	-06.554
0	1	9	55.840	62.969	00.000	62.969	-07.129
0	1	11	101.348	-104.461	00.000	104.461	-03.143
0	1	13	00.000	-06.573	00.000	06.573	-06.573
0	1	15	105.952	95.142	00.000	95.142	10.810
0	1	17	77.722	-40.216	00.000	40.216	37.906
0	1	19	44.691	-54.147	00.000	54.147	-07.456
1	1	6	57.619	34.403	00.000	34.403	23.217
1	1	8	00.000	00.896	00.000	00.896	-00.896
1	1	10	97.909	-100.150	00.000	100.150	-02.241
1	1	12	51.721	-54.115	00.000	54.115	-02.395
1	1	14	00.000	-06.231	00.000	06.231	-06.231
2	1	1	30.397	37.836	00.000	37.836	-07.439
2	1	3	44.876	-26.621	00.000	26.621	18.255
2	1	5	78.658	-67.459	00.000	67.459	11.200
2	1	7	85.098	61.856	00.000	61.856	23.242
2	1	9	54.717	54.954	00.000	54.954	-00.237
2	1	11	112.499	-95.276	00.000	95.276	17.223
2	1	13	00.000	-06.134	00.000	06.134	-06.134
2	1	15	47.274	89.925	00.000	89.925	-07.348
3	1	0	81.763	81.057	00.000	81.057	00.706
3	1	2	75.921	-73.883	00.000	73.883	02.038
3	1	4	100.506	-132.565	00.000	132.565	-32.059
3	1	6	35.779	27.307	00.000	27.307	08.472
3	1	8	00.000	04.243	00.000	04.243	-04.243
3	1	10	69.421	-83.434	00.000	83.434	-15.008
3	1	12	40.722	-46.972	00.000	46.972	-06.250
4	1	1	18.074	29.170	00.000	29.170	-11.096
4	1	3	22.216	-22.508	00.000	22.508	-00.292
4	1	5	46.222	-49.881	00.000	49.881	-03.659
4	1	7	56.224	48.698	00.000	48.698	07.525
4	1	9	29.016	44.209	00.000	44.209	-15.193
4	1	11	65.940	-79.094	00.000	79.094	-13.154
5	1	0	40.835	60.017	00.000	60.017	-19.182
5	1	2	49.170	-54.445	00.000	54.445	-05.267
5	1	4	74.438	-100.144	00.000	100.144	-25.706

OVERT 0.183

FACTOR 13.576

XND STDP 2.27

x y z
As 0.0 0.0 0.136
Ba1 0.0 0.5 0.0
Ba2 0.0 0.0 0.325

Ba₂As

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c
1	1	0	218	113	3	4	5	82	-89	3	5	10	58	-66	1	5	16	21	-90
1	2	0	331	431	3	5	9	76	-89	3	5	10	76	-77	1	5	16	23	-28
2	2	0	432	387	2	5	5	46	-78	3	6	10	36	44	2	6	16	90	86
1	3	0	103	79	4	5	5	48	-60	2	6	10	36	41	2	6	16	81	81
3	3	0	67	61	1	6	5	71	-64	4	6	10	41	33	3	17	134	-110	
3	4	0	336	367	3	6	5	53	-50						1	2	17	115	-100
2	4	0	290	279	3	6	5	34	-41	1	7	10	76	-77	3	3	17	103	-92
4	4	0	212	213	3	7	5	33	-32	3	7	10	69	-68	2	3	17	41	-84
0	1	0	30	40	2	7	5	30	-40	3	11	11	153	-148	1	4	17	52	-77
3	5	0	43	39	4	7	5	31	-30	1	2	11	180	-179	3	4	17	57	-64
3	5	0	24	24	1	8	5	41	-30	2	3	11	173	-160	3	5	17	60	-66
2	6	0	193	194	0	0	6	343	363	3	3	11	191	-166	2	5	17	60	-61
0	0	0	181	184	1	1	6	42	28	3	4	11	198	-193	5	5	17	40	-69
4	6	0	121	144	3	2	6	325	336	3	4	11	119	-112	1	6	17	56	-53
0	6	0	88	108	2	2	6	281	294	3	5	11	106	-112	3	6	17	49	-66
1	7	0	21	26	1	3	6	22	18	2	5	11	94	-104	0	0	18	80	84
2	8	0	103	122	3	3	6	18	17	4	5	11	76	-82	1	1	18	87	-90
2	8	0	103	114	3	4	6	225	238	1	6	11	42	-89	1	2	18	43	77
0	1	1	44	-12	2	4	6	211	217	3	6	11	77	-77	2	2	18	64	71
1	2	1	26	-8	4	4	6	168	169	3	6	11	53	-58	1	3	18	77	-87
2	3	1	13	-6	1	5	6	18	7	3	7	11	52	-67	3	3	18	63	-77
2	3	1	14	-4	3	5	6	21	6	3	7	11	52	-67	3	4	18	56	81
1	4	1	17	-2	0	6	6	151	157	0	0	12	170	177	2	4	18	54	37
3	4	1	13	0	2	6	6	138	143	1	1	12	61	-63	4	4	18	30	46
2	5	1	17	0	4	6	6	113	117	1	2	12	130	138	1	5	18	66	-69
4	5	1	18	1	3	7	6	17	-1	2	2	12	138	143	3	5	18	56	-62
1	6	1	20	1	0	7	6	10	-2	1	3	12	64	-72	3	6	18	37	-63
3	6	1	17	2	3	8	6	94	97	3	5	12	61	-64	2	6	18	36	41
1	6	1	17	2	2	8	6	89	91	3	4	12	110	120	1	1	19	16	-7
3	6	1	21	3	3	8	6	66	77	2	4	12	107	110	1	2	19	8	-7
2	7	1	21	2	1	2	7	63	69	4	4	12	83	87	1	3	19	14	-7
2	7	1	24	2	3	7	7	58	59	1	5	12	60	-57	2	3	19	17	-7
4	7	1	19	3						3	5	12	58	-51	1	4	19	11	-7
1	8	1	17	3	2	3	7	51	54	3	5	12	56	-62	3	6	19	19	-7
1	8	1	17	3	1	4	7	31	44	2	6	12	86	81	3	7	19	22	-7
3	12	2	84	39	3	4	7	28	42	2	6	12	78	76	2	5	19	21	-7
2	2	2	89	31	0	5	7	48	42	4	6	12	64	62	1	6	19	18	-7
1	3	2	333	-231	2	5	7	43	39	1	7	12	44	-62	0	0	20	30	4
3	3	2	187	-181	4	5	7	31	32	1	7	12	36	-38	1	1	20	180	-155
4	4	2	63	44	1	6	7	18	34	1	1	13	1	31	2	20	98	3	
2	4	2	63	41	3	6	7	26	30	1	2	13	21	28	2	2	20	31	4
4	4	2	30	35	3	6	7	26	24	2	3	13	26	26					
1	5	2	131	-134	3	7	7	40	28	2	3	13	26	23	1	3	20	146	-133
3	5	2	123	-129	2	7	7	38	27	1	4	13	8	21	3	20	120	-115	
3	5	2	64	-95	4	7	7	31	23	3	4	13	21	18	4	20	25	7	
3	6	2	49	33	1	8	7	18	23	3	5	13	24	18	2	4	20	23	7
2	6	2	34	32	0	0	8	107	116	5	5	13	23	17	1	5	20	103	-101
2	6	2	48	28	1	8	7	171	-187	3	5	13	13	13	5	20	87	-88	
1	7	2	92	-59	0	2	8	103	104	1	6	13	13	14	3	20	13	9	4
3	7	2	76	-87	2	2	8	103	93	3	6	13	12	12	1	21	66	55	
2	8	2	41	24	1	3	8	143	-183	3	7	13	16	12	1	2	21	63	51
0	8	2	48	24	3	5	8	123	-129	2	7	13	15	11	3	21	53	47	
1	3	3	184	63	3	6	8	84	89	3	0	14	56	73	3	21	33	44	
1	2	3	70	73	2	4	8	85	77	1	1	14	150	-155	2	4	21	41	41
2	3	3	61	62	4	4	8	68	64	2	2	14	47	68	3	6	21	36	34
2	3	3	33	33	1	5	8	102	-109	2	2	14	48	64	3	5	21	48	36
1	4	3	39	44	3	5	8	86	-90	1	3	14	130	-128	5	5	21	42	34
3	4	3	27	36	5	5	8	66	-67	3	3	14	109	-109	2	0	22	178	159
3	5	3	37	36	3	6	8	72	61	0	4	14	47	58	1	1	22	55	9
					2	6	8	73	58	2	4	14	49	53	2	2	22	161	144
4	5	3	22	23	1	7	8	63	50	4	4	14	42	47	2	2	22	151	134
1	6	3	9	23	3	7	8	63	-67	1	5	14	43	-62	1	3	22	41	6
0	6	3	28	18	3	8	8	40	-38	3	5	14	77	-80	3	3	22	36	4
3	7	3	10	14	3	8	8	57	-63	5	5	14	57	-63	0	4	22	124	118
2	7	3	12	12	1	2	9	135	141	0	6	14	46	44	2	4	22	119	111
1	8	3	16	16	0	3	9	125	123	2	6	14	47	47	3	5	22	48	3
2	1	4	318	-334	2	3	9	106	110	4	6	14	37	38	1	1	23	48	34
2	2	4	24	19	2	4	9	102	99	1	7	14	41	-60	1	2	23	40	-24
2	2	4	24	19	3	4	9	78	80						3	23	32	-21	
2	3	4	244	-254	2	5	9	65	74	0	1	15	148	131	2	3	23	32	-15
3	4	4	202	-208	2	5	9	70	68	1	2	15	130	120	2	4	23	27	18
2	4	4	36	15	4	5	9	50	53	3	3	15	111	101	5	23	14	-14	
2	4	4	24	14	3	6	9	35	37	4	4	15	97	93	0	24	68	72	
1	5	4	171	-175	3	6	9	38	40	3	5	15	80	79	1	3	24	33	-24
1	5	4	141	-150	3	7	9	46	45	2	5	15	77	74	2	2	24	61	67
3	5	4	101	-114	2	7	9	48	47	4	5	15	62	59	1	3	24	37	-64
0	6	4	22	13	0	7	9	38	34	1	6	15	58	64	3	3	24	37	-64
2	6	4	32	13	1	8	9	32	34	3	6	15	52	36	4	4	24	48	54
4	6	4	26	17	0	0	10	25	94	0	7	15	50	52	2	4	24	44	53
1	7	4	151	-154	1	1	10	132	-140	3	0	16	185	166	1	1	25	25	4
3	7	4	93	-107	2	2	10	84	81	1	1	16	8	-63	1	2	25	35	4
0	8	4	23	10	2	3	10	78	78	2	2	16	153	157	0	3	25	27	18
2	8	4	34	10	3	3	10	143	-156	2	2	16	133	140	2	3	25	25	1
0	1	5	163	-171	2	3	10	127	-137	1	3	16	25	-28	1	4	25	8	7
1	2	5	124	-127	3	4	10	68	63	3	3	16	20	-34	0	0	26	70	-16
3	3	5	124	-128	2	4	10	63	58	2	4	16	125	121	1	1	26	146	-124
2	3	5	110	-114	4	4	10	47	43	2	4	16	112	117	2	2	26	68	-114
1	4	5	110	-107	1	9	10	108	-113	4	4	16	67	62	2	2	26	56	-13
															1	3	26	127	-109
				</															

9	-8	1	0	146,00	0,00	47,04	41,07	-0,88	70	-1	4	0	48,00	0,00	26,81	-37,73	-5,47
10	-8	2	0	40,00	0,00	71,84	-13,81	-1,96	71	0	1	0	978,00	0,00	35,01	-35,34	-0,13
11	-8	3	0	480,00	0,00	74,43	68,45	4,79	72	0	2	0	104,00	0,00	17,38	38,34	-0,87
12	-8	4	0	205,00	0,00	50,34	44,62	5,72	73	0	4	0	82,00	0,00	23,32	11,63	11,60
13	-8	5	0	450,00	0,00	74,43	68,45	4,78	74	0	5	0	1985,00	0,00	184,74	120,11	-15,30
14	-8	7	0	956,00	0,00	47,04	43,02	-0,88	75	0	6	0	0,00	0,00	0,00	11,17	-11,17
15	-8	8	0	812,00	0,00	89,20	102,08	-12,89	76	0	7	0	64,00	0,00	28,51	31,06	-2,55
16	-8	9	0	48,00	0,00	76,81	-37,73	-5,47	77	0	8	0	812,00	0,00	84,70	102,08	-12,89
17	-7	1	0	578,00	0,00	40,81	-84,29	-3,48	78	1	0	0	928,00	0,00	35,01	-35,34	-0,13
18	-7	2	0	776,00	0,00	47,38	44,17	-1,79	79	1	1	0	478,00	0,00	44,83	-44,46	0,75
19	-7	3	0	776,80	0,00	57,38	59,17	-1,79	80	1	2	0	1958,00	0,00	66,63	-64,55	2,80
20	-7	6	0	578,00	0,00	80,81	-84,29	-3,48	81	1	3	0	689,01	0,00	63,31	-58,97	4,40
21	-7	7	0	64,80	0,00	78,51	31,06	-2,55	82	1	4	0	762,00	0,00	44,01	36,76	9,75
22	-7	8	0	956,00	0,00	47,04	43,02	-0,88	83	1	5	0	320,00	0,00	58,17	-54,87	3,51
23	-7	9	0	356,80	0,00	56,64	-55,79	1,37	84	1	6	0	578,00	0,00	80,81	-84,29	-3,48
24	-6	1	0	338,88	0,00	58,17	-54,87	3,51	84	1	7	0	956,00	0,00	87,04	43,87	-0,40
25	-6	2	0	836,80	0,00	91,09	-87,30	-1,90	86	1	8	0	98,00	0,00	26,81	-37,73	-0,87
26	-6	4	0	836,80	0,00	91,09	-87,30	-1,90	87	2	0	0	109,00	0,00	17,38	38,34	-0,87
27	-6	5	0	320,80	0,00	58,17	-54,87	3,51	88	2	1	0	1958,00	0,00	66,63	-64,55	2,80
28	-6	6	0	8,88	0,00	0,00	11,17	-11,17	89	2	3	0	137,80	0,00	32,87	36,89	7,80
29	-6	7	0	528,88	0,00	80,81	-84,29	-3,48	90	2	4	0	834,08	0,00	91,89	-92,38	-1,90
30	-6	9	0	98,88	0,00	78,84	-10,23	0,82	91	2	5	0	774,00	0,00	57,38	59,17	-1,79
31	-6	1	0	262,80	0,00	44,01	36,76	9,75	92	2	6	0	40,00	0,00	21,84	-73,83	-1,86
32	-5	2	0	137,80	0,00	32,87	36,89	7,80	93	2	7	0	386,00	0,00	56,64	-55,79	1,37
33	-5	3	0	137,80	0,00	32,87	36,89	7,80	94	3	1	0	689,08	0,00	63,31	-58,97	4,40
34	-6	4	0	262,80	0,00	44,01	36,76	9,75	96	3	2	0	137,80	0,00	32,87	36,89	7,80
35	-6	5	0	1198,80	0,00	104,74	120,11	-15,30	96	3	5	0	458,00	0,00	74,43	68,45	4,79
36	-6	6	0	378,00	0,00	58,37	-56,87	3,51	97	4	0	0	82,00	0,00	73,32	11,63	11,60
37	-6	7	0	776,00	0,00	57,38	59,17	-1,79	98	4	1	0	352,00	0,00	44,01	36,76	9,75
38	-6	8	0	488,80	0,00	74,43	68,46	4,79	99	4	2	0	836,00	0,00	91,09	-87,30	-1,90
39	-6	9	0	79,00	0,00	78,82	-38,82	0,88	100	4	4	0	309,00	0,00	50,34	44,62	5,72
40	-5	10	0	1280,80	0,00	80,80	90,80	-5,90	101	4	5	0	79,00	0,00	28,87	-38,87	0,80
41	-4	1	0	889,00	0,00	63,31	-68,97	4,38	102	5	0	0	1985,00	0,00	184,74	120,11	-15,30
42	-4	3	0	699,00	0,00	63,31	-68,97	4,38	103	5	1	0	338,00	0,00	54,17	-44,87	3,51
43	-4	4	0	83,00	0,00	79,46	11,63	11,83	104	5	2	0	778,00	0,00	57,38	44,17	-1,79
44	-4	5	0	282,00	0,00	44,81	36,76	9,25	104	5	3	0	689,00	0,00	74,43	68,45	4,79
45	-4	6	0	836,80	0,00	91,09	-87,30	-1,90	106	5	4	0	78,00	0,00	78,87	-38,87	0,80
46	-4	8	0	388,00	0,00	88,36	44,62	5,72	107	5	5	0	1280,80	0,00	80,80	90,80	-5,90
47	-4	9	0	79,00	0,00	78,82	-38,82	0,88	108	6	0	0	0,00	0,00	0,00	11,17	-11,17
48	-3	1	0	1988,00	0,00	66,63	-64,55	2,80	109	6	1	0	928,00	0,00	80,81	-84,29	-3,48
49	-3	2	0	1988,00	0,00	66,63	-64,55	2,80	110	6	2	0	40,00	0,00	21,84	-73,83	-1,86
50	-3	4	0	889,00	0,00	63,31	-68,97	4,38	111	6	3	0	68,00	0,00	78,80	-38,80	0,80
51	-3	5	0	137,80	0,00	32,87	36,89	7,80	112	7	0	0	66,00	0,00	78,41	31,04	-2,54
52	-3	8	0	488,80	0,00	74,43	68,46	4,79	113	7	1	0	186,00	0,00	47,04	43,02	-0,88
53	-3	9	0	0,00	0,00	0,00	-10,23	-10,23	114	7	2	0	388,88	0,00	58,46	-68,46	1,37
54	-2	1	0	979,00	0,00	66,83	-66,80	0,75	115	8	0	0	812,00	0,00	84,70	102,08	-12,89
55	-2	2	0	189,00	0,00	17,38	38,34	-0,87	116	8	1	0	98,00	0,00	26,81	-37,73	-0,87
56	-2	3	0	1198,00	0,00	66,63	-64,55	2,80									
57	-2	5	0	137,80	0,00	32,87	36,89	7,80									
58	-2	6	0	836,80	0,00	91,09	-87,30	-1,90									
59	-2	7	0	776,00	0,00	57,38	59,17	-1,79									
60	-2	8	0	68,00	0,00	71,86	-73,93	-1,96									
61	-2	9	0	314,80	0,00	56,66	-55,79	1,17									



SrAs_3 Cu $K\alpha$



arsenhaltige Verunreinigung (siehe 3.2.7.3.) Cu $K\alpha$



arsenhaltige Verunreinigung + CaO Cu $K\alpha$



CaS Cu K α



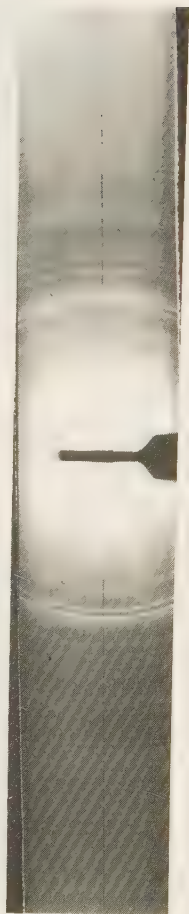
Ca₂S Cu K α



Ba₂S Cu K α



Ca_4As_5 Cu $K\alpha$



nicht identifizierte arsenreiche Barium-Phasen (Gemisch) Cu $K\alpha$



BaAs_3 Cu $K\alpha$

Lebenslauf

Andreas Hütz, geboren am 23. September 1947 in
Tegernsee.

Eltern: Dr. phil. Walther Hütz, Chemiker

Edith Hütz geb. Rhodius.

Ausbildung:

1953-1957 Volksschule Neuhaus

1957-1966 Oberrealschule Tegernsee

1966 Abitur

Winter 1966/67 Beginn des Studiums der Chemie
an der Universität München

Oktober 1968 Diplom-Vorprüfung Chemie

September 1972 Diplom-Hauptprüfung Chemie

1972-1974 Verwalter der Dienstgeschäfte
eines wissenschaftlichen
Assistenten an der
Universität München

seit Winter 1974 '75 Studium der H.-Medizin an der
Universität München

30. Juli 1976 Doktorprüfung Chemie.

